

POLYMER, MANUFACTURE THEREOF AND CURABLE COMPOSITION THEREFROM

Patent number: JP11080250
Publication date: 1999-03-26
Inventor: KITANO KENICHI; NAKAGAWA YOSHIKI; KUSAKABE MASATO
Applicant: KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD
Classification:
- **international:** C08F8/00; C08F4/42; C08F8/42; C08F8/44; C08F12/08; C08F20/10; C08L57/00; C08L83/06
- **european:**
Application number: JP19980107779 19980417
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP11080250

PROBLEM TO BE SOLVED: To achieve excellent curing characteristics of a polymer by incorporating an alkenyl group into at least one end of the mainchain of the polymer.

SOLUTION: A vinyl polymer contains an alkenyl group represented by Formula (wherein R<1> and R<2> are each H or a monovalent organic group; R<3> is a divalent 1-20C aryl optionally containing one or more ether or ester bonds; and R<4> is H, 1-10C alkyl, 6-10C aryl or 7-10 aralkyl) at least one end of its main chain. The vinyl polymer is obtained by polymerizing vinyl monomers to prepare a vinyl polymer having a group represented by Formula II (wherein X is Cl, Br or I) at least one end of its main chain, followed by substitution of the halogen atom at the end for an alkenyl-containing oxyanion represented by Formula III (wherein M<+> is an alkali metal ion or a quaternary ammonium ion). A curable composition is obtained by mixing the vinyl polymer and a hydroxy-containing compound.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80250

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 F 8/00

C 0 8 F 8/00

4/42

4/42

8/42

8/42

8/44

8/44

12/08

12/08

審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-107779

(71) 出願人 000000941

(22) 出願日 平成10年(1998) 4月17日

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(31) 優先権主張番号 特願平9-102136

(72) 発明者 北野 健一

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘

(32) 優先日 平9(1997) 4月18日

淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

内

(72) 発明者 中川 佳樹

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘

淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

内

(74) 代理人 弁理士 安富 康男 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体、該重合体の製造方法、及び、該重合体を用いた硬化性組成物

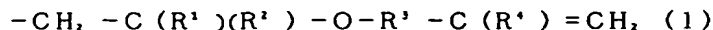
(57) 【要約】

【課題】 主鎖末端にアルケニル基又は架橋性シリル基を有するビニル系重合体、該重合体の製造方法、及び、該重合体を用いた硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 少なくとも1つの主鎖末端にハロゲンを有するビニル系重合体を製造し、この末端ハロゲンを、アルケニル基含有オキシアニオンで置換することにより、少なくとも1つの主鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を製造する。また、この重合体に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させることにより、少なくとも1つの主鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表されるアルケニル *



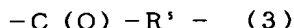
(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、1価の有機基を表す。 R^3 は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基又は炭素数7~10のアラルキル基を表す。)

【請求項2】 一般式(1)において、 R^3 が、下記一般式(2)で表される2価の有機基である請求項1記載の重合体。



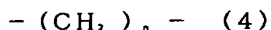
(式中、 C_6H_4 は、フェニレン基を表す。 n は、0~14の整数を表す。)

【請求項3】 一般式(1)において、 R^3 が、下記一般式(3)で表される2価の有機基である請求項1記載の重合体。



(式中、 R^5 は、直接結合、又は、1個以上のエーテル結合若しくはエステル結合を含んでもよい炭素数1~19の2価の有機基を表す。)

【請求項4】 一般式(3)において、 R^5 が、直接結合、又は、下記一般式(4)で表される2価の有機基である請求項3記載の重合体。



(式中、 n は、1~19の整数を表す。)

【請求項5】 主鎖は、(メタ)アクリル酸系モノマーが重合してなるものである請求項1、2、3又は4記載の重合体。

【請求項6】 (メタ)アクリル酸系モノマーは、アクリル酸エステルモノマーである請求項5記載の重合体。

【請求項7】 (メタ)アクリル酸系モノマーは、メタアクリル酸エステルモノマーである請求項5記載の重合体。

【請求項8】 アクリル酸エステルモノマーは、アクリル酸ブチルである請求項6記載の重合体。

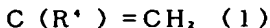
【請求項9】 主鎖は、スチレン系モノマーが重合してなるものである請求項1、2、3又は4記載の重合体。

【請求項10】 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が、1.8以下の値である請求項1~9のいずれか1項に記載の重合体。

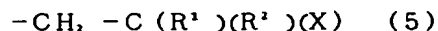
【請求項11】 数平均分子量は、500~10000の範囲にある請求項1~10のいずれか1項に記載の重合体。

【請求項12】 請求項1~11のいずれか1項に記載の重合体に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させてなることを特徴とする、少なくとも1つの主鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体。

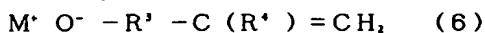
* 基を、少なくとも1つの主鎖末端に有することを特徴とするビニル系重合体。



【請求項13】 ビニル系モノマーを重合して、下記一般式(5)で表される基を少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体を製造し、次いで、前記重合体の末端ハロゲンを、下記一般式(6)で表されるアルケニル基含有オキシアニオンで置換することを特徴とする、請求項1~11のいずれか1項に記載の重合体の製造方法。

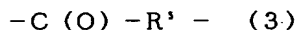


(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、ビニル系モノマーのビニル基に結合した基に由来する1価の有機基を表す。 X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)



(式中、 R^6 は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。 R^7 は、水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基又は炭素数7~10のアラルキル基を表す。 M^+ は、アルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンを表す。)

【請求項14】 アルケニル基含有オキシアニオンは、一般式(6)において、 R^6 が、下記一般式(3)で表される2価の有機基であるものである請求項13記載の製造方法。



(式中、 R^5 は、直接結合、又は、1個以上のエーテル結合若しくはエステル結合を含んでもよい炭素数1~19の2価の有機基を表す。)

【請求項15】 M^+ は、ナトリウムイオン又はカリウムイオンである請求項13又は14記載の製造方法。

【請求項16】 開始剤として、有機ハロゲン化合物又はハロゲン化スルホニル化合物を用い、触媒として、遷移金属錯体を用いてビニル系モノマーを重合する請求項13、14又は15記載の製造方法。

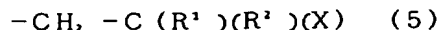
【請求項17】 遷移金属錯体は、銅、ニッケル、ルテニウム及び鉄からなる群より選択される金属の錯体である請求項16記載の製造方法。

【請求項18】 遷移金属錯体は、銅錯体である請求項17記載の製造方法。

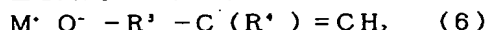
【請求項19】 連鎖移動剤を用いてビニル系モノマーを重合する請求項13、14又は15記載の製造方法。

【請求項20】 ビニル系モノマーを重合して、下記一般式(5)で表される基を少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体を製造し、前記重合体の末端ハロゲンを、下記一般式(6)で表されるアルケニル基含有オキシアニオンで置換して、アルケニル基を少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体を得、次いで、前記アルケニル基に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させることを特徴とする、請求項12

記載の架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体の製造方法。



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、ビニル系モノマーのビニル基に結合した基に由来する1価の有機基を表す。 X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)



(式中、 R^3 は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基又は炭素数7~10のアラルキル基を表す。 M^+ は、アルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンを表す。)

【請求項21】 (A) 請求項1~11のいずれか1項に記載のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体、及び、(B) ヒドロシリル基含有化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項22】 (A) 成分に含有されるアルケニル基と(B) 成分に含有されるヒドロシリル基のモル比は、0.2~5の範囲にある請求項21記載の硬化性組成物。

【請求項23】 更に、ヒドロシリル化触媒を含有する請求項21又は22記載の硬化性組成物。

【請求項24】 請求項12記載の架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体を主成分とすることを特徴とする硬化性組成物。

【請求項25】 硬化触媒を、請求項12記載の重合体に対して0.01~5重量%含有する請求項24記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルケニル基又は架橋性シリル基を、少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体、該重合体の製造方法、及び、該重合体を用いた硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 主鎖末端に架橋性官能基としてアルケニル基を有する重合体は、ヒドロシリル基含有化合物等を硬化剤として用いることにより、あるいは、光反応を用いることにより架橋し、耐熱性、耐久性等の優れた硬化物を与えることが知られている。このような、アルケニル基を主鎖末端に有する重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキシド等のポリエーテル系重合体；ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロブレン又はそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン等のポリエステル系重合体等が例示される。これらは、主鎖骨格と架橋形式に基づき、様々な用途に用いられている。

【0003】 これらの重合体はイオン重合や縮重合によ

り得られるが、ラジカル重合で得られるビニル系重合体で主鎖末端に架橋性官能基を有するものは、ほとんど実用化されていない。ビニル系重合体の中でも、(メタ)アクリル系重合体は、高い耐候性、透明性等、上記のポリエーテル系重合体やポリエステル系重合体では得られない特性を有しており、例えば、アルケニル基を主鎖末端ではなく側鎖に有する(メタ)アクリル系重合体は、高耐候性の塗料等に利用されている。

【0004】 このようなアルケニル基を側鎖に有するビニル系重合体に対して、アルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体では、硬化物性の優れた硬化物を得ることができる。従って、これまで多くの研究者によって、その簡便な製造方法が検討されてきたが、それらを工業的に製造することは容易ではない。特開平4-132706公報では、重合体末端のハロゲン基を変換して水酸基を導入する方法が開示されているが、水酸基を主鎖末端に有する重合体を架橋させる場合、毒性や安定性に問題があるイソシアネート化合物を用いなければならないことが多いため、架橋性末端基としては、アルケニル基や架橋性シリル基の方が好ましい。

【0005】 特開平1-247403公報には、連鎖移動剤としてアルケニル基含有ジスルフィドを用いて、両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を合成する方法が開示されている。また、特開平6-211922公報には、同じく連鎖移動剤として水酸基を有するジスルフィドを用いて、両末端に水酸基を有するビニル系重合体を合成し、更に、水酸基の反応性を利用して両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を合成する方法が開示されている。しかしながら、これらの方法では、両末端に確実にアルケニル基を導入するために、連鎖移動剤を大量に使用しなければならず、製造工程上問題がある。また、これらの方法では通常のラジカル重合が用いられているため、得られる重合体の分子量及び分子量分布(重量平均分子量と数平均分子量の比)のコントロールは困難である。

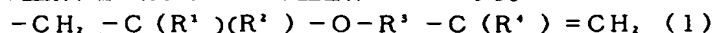
【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記現状に鑑み、アルケニル基が高い比率で少なくとも1つの主鎖末端に導入されたビニル系重合体、該重合体に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させることにより製造される、少なくとも1つの主鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体、これらの重合体の製造方法、及び、これらの重合体を用いた硬化性組成物を提供することを目的とするものである。

【0007】

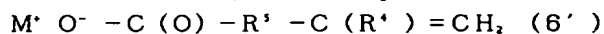
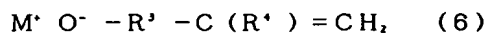
【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、下記一般式(1)で表されるアルケニル基を、少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体である。特に、 R^1 が、 $-C(O)-R^1-$ で表される2価の有機基である場合は、下記一般式(1')で表されるアルケニル基

を、少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体* *である。



式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、1価の有機基を表す。 R^3 は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基又は炭素数7~10のアラルキル基を表す。 R^5 は、直接結合、又は、1個以上のエーテル結合若しくはエステル結合を含んでいてもよい炭素数1~19の2価の有機基を表す。

【0008】本発明は、また、上記重合体に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させてなる、少なくとも1つの主鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体でもある。



式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、上記と同じ。 M^+ は、アルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンを表す。

【0010】本発明は、更にまた、上記製造方法によりアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体を製造し、次いで、上記アルケニル基に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させる、上記架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体の製造方法でもある。

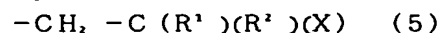
【0011】本発明は、更にまた、(A) 上記アルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体、及び、(B) ヒドロシリル基含有化合物を含有する硬化性組成物でもある。本発明は、更にまた、上記架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体を主成分とする硬化性組成物でもある。以下、本発明を詳述する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体は、上記一般式(1)で表されるアルケニル基を、少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体である。特に、上記一般式(1)において、 R^3 が、 $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^3-$ で表される2価の有機基である場合は、上記一般式(1')で表されるアルケニル基を、少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体である。上記一般式(1)又は(1')において、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、1価の有機基を表す。上記1価の有機基としては、重合体の主鎖の製造に用いられるビニル系モノマーのビニル基に結合した基に由来する1価の有機基であれば特に限定されない。

【0013】上記一般式(1)において、 R^3 は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。具体例としては、 $-(\text{CH}_2)_n-$ (n は、1~20の整数を表す。); $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$; $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$; $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$

※【0009】本発明は、更に、ビニル系モノマーを重合して、下記一般式(5)で表される基を少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体を製造し、次いで、この重合体の末端ハロゲンを、下記一般式(6)で表されるか、又は、 R^3 が $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^3-$ で表される2価の有機基である場合には下記一般式(6')で表される、アルケニル基含有オキシアニオンで置換する上記アルケニル基を主鎖末端に有する重合体の製造方法でもある。



式中、 R^1 及び R^2 は、上記と同じ。 X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。

), $-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ (n は1~20の整数を表す。); $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$, $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-\text{O}-$; $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CH}_2-$ (n は、1~19の整数を表す。); $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})-$; $-(\text{CH}_2)_m-\text{OC}(\text{O})-(\text{CH}_2)_n-$ (m 及び n は、同一又は異なって、0~19の整数を表す。ただし、 $0 \leq m+n \leq 19$ を満たす。); $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_m-$ (m 及び n は、同一又は異なって、0~19の整数を表す。ただし、 $0 \leq m+n \leq 19$ を満たす。); $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 等が挙げられる。

【0014】また、 R^3 は、ベンゼン環を含んでいてもよい。この場合の具体例としては、 $o-$, $m-$, $p-\text{C}_6\text{H}_4-$, $o-\text{CH}_2-$, $o-$, $m-$, $p-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$, $o-$, $m-$, $p-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-$, $o-$, $m-$, $p-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $o-$, $m-$, $p-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; $o-$, $m-$, $p-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-$ (n は、0~14の整数を表す。); $o-$, $m-$, $p-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ (n は、0~14の整数を表す。); $o-$, $m-$, $p-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$, $o-$, $m-$, $p-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$, $o-$, $m-$, $p-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$, $o-$, $m-$, $p-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$

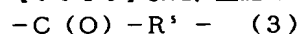
o-, m-, p-CH₂-C₆H₄-O-, o-, m-, p-CH₂-C₆H₄-O-CH₂-, o-, m-, p-CH₂-C₆H₄-O-CH(CH₃)-; o-, m-, p-CH₂-C₆H₄-O-C(CH₃)₂-, o-, m-, p-CH₂-C₆H₄-(CH₂)_n-, (nは、0~13の整数を表す。); o-, m-, p-CH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-, (nは、0~13の整数を表す。); o-, m-, p-C₆H₄-C(O)O-, o-, m-, p-CH₂-C₆H₄-C(O)O-; o-, m-, p-C(O)-C₆H₄-C(O)O-(CH₂)_n-, (nは、0~12の整数を表す。)等が挙げられる。

【0015】これらのうち、好ましいものとしては、一般式(2)；

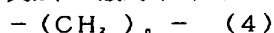


で表される2価の有機基が挙げられる。式中、C₆H₄は、フェニレン基を表す。nは、0~14の整数を表す。

【0016】また、上記R¹は、一般式(3)；



で表される2価の有機基であってもよい。この時、上記一般式(1)は、上記一般式(1')により表すことができる。式中、R¹は、直接結合、又は、1個以上のエーテル結合若しくはエステル結合を含んでもよい炭素数1~19の2価の有機基を表す。この2価の有機基の具体例としては、R¹で既に例示したもの等を挙げることができる。上記R¹の好ましいものは、直接結合、又は、一般式(4)；



で表される2価の有機基である。式中、nは、1~19の整数を表す。

【0017】上記一般式(1)又は(1')において、R¹は、水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基又は炭素数7~10のアラルキル基を表す。好ましいものとしては、本発明の重合体を硬化性樹脂として使用する際の反応性の観点から、水素又はメチル基が挙げられる。

【0018】本発明のビニル系重合体の主鎖の製造に用いられるビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシ

ル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロプロピルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。

【0019】本発明のアルケニル基を主鎖末端に有する

ビニル系重合体は、分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比（Mw/Mn）が、1.8以下の値であることが好ましい。より好ましくは、1.6以下であり、更に好ましくは、1.3以下である。本発明でのGPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにて行う。数平均分子量等は、ポリスチレン換算で求めることができる。

【0020】本発明のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体の数平均分子量は特に制限はないが、500～100000の範囲が好ましく、3000～50*

$$H-[Si(R^{11})_2]_n(Y)_mO$$

〔式中、 R^{11} 及び $R^{1'}$ は、同一若しくは異なって、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、又は、 (R') 、 $Si-O-(R')$ は、炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は、同一であってもよく、異なっているてもよい。)で示されるトリオルガノシロキシ基を表す。 R^{11} 又は $R^{1'}$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっているてもよい。 Y は、水酸基又は加水分解性基を表し、2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっているてもよい。 a は0、1、2又は3を表す。 b は、0、1又は2を表す。 m は、0～19の整数を表す。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。〕

【００２３】上記Ｙで示される加水分解性基としては特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、具体的には、水素、ハロゲン、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。なかでも、加水分解性がマイルドで取り扱いやすいという点から、アルコキシ基が好ましい。上記Ｙである加水分解性基及び／又は水酸基は、１個のケイ素原子に１～３個の範囲で結合することができる。また、 $a + mb$ 、すなわち、加水分解性基及び／又は水酸基の総和は、１～５の範囲が好ましい。加水分解性基が１個のケイ素原子に２個以上結合するときは、それらは同一であっても、異なっていてよい。上記ヒドロシラン化合物を構成するケイ素原子は、１個でもよく、２個以上であってもよいが、シロキサン結合により連結されたケイ素原子の場合には２０個程度までであってもよい。本明細書中、架橋性シリル基とは、上述の基Ｙの結合したシリル基を指し、水酸基、又は、加水分解性基が加水分解して生じた水酸基により、 $-Si-O-Si-$ 架橋を形成することができる。

【００２４】上記一般式（１０）における R^{11} 及び R^{12} の具体例としては、例えば、メチル基やエチル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル

* 000の範囲がより好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、ハンドリングが困難になる。

【００２１】本発明は、また、上記アルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させてなる、少なくとも１つの主鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体である。

10 【0022】上記架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物としては特に限定されず、代表的なものを示すと、一般式(10)で表される化合物が例示される。

$$\text{---Si(R}^{11}\text{)}_2\text{---(Y)}_2\text{---(10)}$$

基；R' がメチル基やフェニル基等である（R'），S
i O-で示されるトリオルガノシリル基等が挙げられ
る。

【0025】上記一般式(10)で表されるヒドロシラン化合物の具体例としては、 HSiCl_3 、 $\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{HSi}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{HSi}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{HSi}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OCH}_3)$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)(\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2[\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]_n$ (各式中、 C_6H_5 は、フェニル基である。)等が挙げられる。

【0026】上記一般式(10)のヒドロシラン化合物
 のなかでも、特に、一般式：

$$\text{H}-\text{Si}(\text{R}^{14})_{3-n}(\text{Y})_n$$

(式中、 R^{14} 、 Y 及び a は上記と同じ。)で表されるヒドロシラン化合物が、入手容易な点から好ましい。上記加水分解性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体は、後に詳述する方法で製造することができる。

【0027】本発明のアルケニル基を主鎖末端に有する重合体は、例えば、以下の製造方法により得ることができる。すなわち、ビニル系モノマーを重合して、上記一般式(5)で表される基を少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体を製造し、次いで、この重合体の末端ハロゲンを、上記一般式(6)で表されるアルケニル基含有オキシアニオンで置換することにより本発明の重合体が得られる。

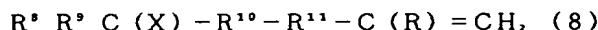
【0028】上記製造方法において用いられるビニル系モノマーとしては特に限定されず、既に例示したもの等が用いられる。

【0029】上記一般式(5)で表される基を主鎖末端
50 有するビニル系重合体は、ハロゲン系連鎖移動剤を用

いた重合や、最近精力的に研究されているリビングラジカル重合（例えば、Matyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイエティー（J. Am. Chem. Soc.）、1995年、117巻、5614頁；マクロモレキュルズ（Macromolecules）、1995年、28巻、7901頁；サイエンス（Science）、1996年、272巻、866頁、又は、Sawamotoら、マクロモレキュルズ、1995年、28巻、1721頁を参照）等を利用することにより得られる。なかでも、反応及び生成物の構造を制御しやすいことから、後者のリビングラジカル重合が好ましい。以下に、リビングラジカル重合を用いた、上記一般式（5）で表される末端構造を有するビニル系重合体の製造方法について詳述する。

【0030】上記リビングラジカル重合は、開始剤として、有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するエステル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）又はハロゲン化スルホン化合物を用い、触媒として、遷移金属錯体を用いてビニル系モノマーを重合することを特徴とする。この重合法を用いると、従来のラジカル重合では困難であった、ビニル系重合体の分子量及び分子量分布の制御が可能となる（分子量分布：1.1～1.8）。

【0031】上記有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホン化合物は、ハロゲンが結合している炭素がカルボニル基、フェニル基又はスルフォニル基と結合しているため、炭素-ハロゲン結合が容易に活性化されて開始剤*



（式中、Rは、水素又はメチル基を表す。R^{*}及びR^{*}は、同一若しくは異なって、水素、炭素数1～20のアシル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を表し、R¹⁰とR¹¹は、他端において相互に連結していてもよい。R¹⁰は、 $-C(O)O-$ （エステル基）、 $-C(O)-$ （ケト基）、又は、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を表す。R¹¹は、直接結合、又は、1個以上のエーテル結合を含んでもよい炭素数1～20の二価の有機基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。）

【0034】上記置換基R^{*}及びR^{*}の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。R^{*}とR^{*}は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

【0035】上記一般式（8）で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、 XCH_2 、 $C(O)O(CH_2)$ 、 $CH=CH_2$ 、 H 、 $CC(H)(X)C(O)O(CH_2)$ 、 $CH=CH_2$ 、 $(H, C)_2C(X)C(O)O(CH_2)$ 、 $CH=CH_2$ 、 $CH_2CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)$ 、 $CH=CH_2$ 、

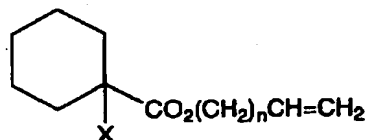
として機能し得る。これらの化合物を具体的に例示すれば、 $C, H, -CH_2, X, C, H, -C(H)(X)CH_2$ 、 $C, H, -C(X)(CH_2)$ 、（式中、 C, H は、フェニル基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。）； $R^ - C(H)(X) - CO_2, R^* - C(CH_2)(X) - CO_2, R^* - C(H)(X) - C(O)R^*, R^* - C(CH_2)(X) - C(O)R^*$ （式中、R^{*}及びR^{*}は、同一若しくは異なって、水素原子、炭素数1～20のアシル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。）； $R^* - C, H, -SO_2, X$ （式中、R^{*}は、水素原子、炭素数1～20のアシル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。）等が挙げられる。

【0032】上記リビングラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホン化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他方の主鎖末端に上記一般式（5）で表される構造を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシ基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

【0033】上記アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば、一般式（8）に示す構造を有するものが例示される。

【0036】

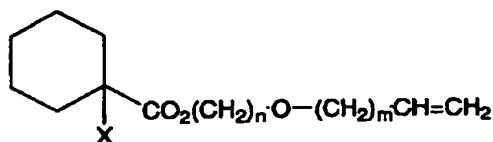
【化1】



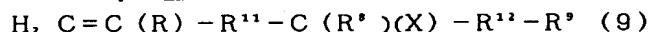
【0037】（上記の各式において、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、0～20の整数を表す。）； $XCH_2, C(O)O(CH_2), O(CH_2), CH=CH_2, H, CC(H)(X)C(O)O(CH_2), O(CH_2), CH=CH_2, (H, C)_2C(X)C(O)O(CH_2), O(CH_2), CH=CH_2, C, H, CH_2, C(H)(X)C(O)O(CH_2), O(CH_2), CH=CH_2,$

【0038】

【化2】



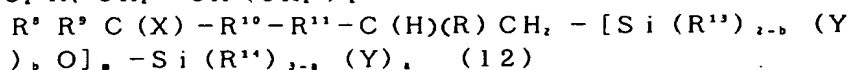
【0039】(上記の各式において、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、1～20の整数を表す。mは、0～20の整数を表す。) ; o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂、o, m, p-CH₂-C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂、o, m, p-CH₂-CH₂-C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂ (上記の各式において、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、0～20の整数を表す。) ; o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、o, m, p-CH₂-C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、o, m, p-CH₂-CH₂-C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂ (上記の各式において、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、0～20の整数を表す。mは、0～20の整数を表す。) 等が挙げられる。



(式中、R、R^{*}、R^{*}、R¹¹及びXは上記と同じ。R¹²は、直接結合、-C(O)O- (エステル基)、-C(O)- (ケト基)、又は、o-, m-, p-フェニレン基を表す。)

【0042】上記一般式(9)において、R¹¹は、直接結合又は炭素数1～20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでいても良い)を表すが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しているため、この化合物は、ハロゲン化アリル化合物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R¹²は、C(O)O基やフェニレン基等である必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R¹²が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R¹²は、C(O)O基、C(O)基又はフェニレン基であることが好ましい。

【0043】上記一般式(9)の化合物を具体的に例示するならば、CH₂=CHCH₂X、CH₂=C(CH₃)CH₂X、CH₂=CHC(H)(X)CH₃、C₆H₄=C(CH₃)C(H)(X)CH₃、CH₂=C(H)C(H)(X)(CH₃)₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₄、CH₂=CHC(H)(X)CH(CH₃)₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₄、CH₂=CHC(H)(X)CH₂C₆H₄、CH₂=CHCH₂C(H)(X)-CO₂R、CH₂=CH(CH₂)_nX、



(式中、R、R^{*}、R^{*}、R¹⁰、R¹¹、R¹³、R¹⁴、X、a、b及びmは、上記と同じ。)

*て、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、1～20の整数を表す。mは、0～20の整数を表す。) ; 【0040】o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂、o, m, p-CH₂-C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂、o, m, p-CH₂-CH₂-C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂ (上記の各式において、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、0～20の整数を表す。) ; o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、o, m, p-CH₂-C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、o, m, p-CH₂-CH₂-C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂ (上記の各式において、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、1～20の整数を表す。mは、0～20の整数を表す。) 等が挙げられる。

【0041】上記アルケニル基を有する有機ハロゲン化合物としては、更に、一般式(9)で示される化合物も挙げられる。

*C(H)(X)-CO₂R、CH₂=CH(CH₂)_n、C(H)(X)-CO₂R、CH₂=CH(CH₂)_n、C(H)(X)-CO₂R、CH₂=CHCH₂-C(H)(X)-C₆H₄、CH₂=CH(CH₂)_n、C(H)(X)-C₆H₄、CH₂=CH(CH₂)_n、C(H)(X)-C₆H₄ (上記の各式において、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。Rは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。) 等を挙げることができる。

【0044】上記アルケニル基を有するハロゲン化スルホン化合物の具体例を挙げるならば、o-, m-, p-CH₂=CH-(CH₂)_n-SO₂X、o-, m-, p-CH₂=CH-(CH₂)_n-O-C₆H₄-SO₂X、(上記の各式において、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、0～20の整数を表す。) 等である。

【0045】上記アルケニル基を有する開始剤を用いて重合を行った場合、重合反応中に、開始剤のアルケニル基が重合成長末端と反応する可能性があるため、反応温度、反応時間等の重合条件には注意が必要である。

【0046】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化合物としては特に限定されず、例えば、一般式(12)に示す構造を有するものが例示される。

【0047】上記一般式(12)の化合物を具体的に例示するならば、XCH₂-C(O)O(CH₂)_n、Si

16

\ast , $\text{, o. m. p-CH}_2\text{, CH}_2\text{ C (H) (X) -C}_6\text{H}_4\text{ - (CH}_2\text{)}_2\text{, Si (OCH}_3\text{), , o. m. p-XCH}_2\text{ -C}_6\text{H}_4\text{ - (CH}_2\text{)}_2\text{, Si (OCH}_3\text{), , o. m. p-CH}_2\text{ C (H) (X) -C}_6\text{H}_4\text{ - (CH}_2\text{)}_2\text{, Si (OCH}_3\text{), , o. m. p-CH}_2\text{, CH}_2\text{ C (H) (X) -C}_6\text{H}_4\text{ - (CH}_2\text{)}_2\text{, Si (OCH}_3\text{), , o. m. p-XCH}_2\text{ -C}_6\text{H}_4\text{ - (CH}_2\text{)}_2\text{, -O- (CH}_2\text{)}_2\text{, Si (OCH}_3\text{), , o. m. p-CH}_2\text{ C (H) (X) -C}_6\text{H}_4\text{ - (CH}_2\text{)}_2\text{, -O- (CH}_2\text{)}_2\text{, Si (OCH}_3\text{), , o. m. p-CH}_2\text{, CH}_2\text{ C (H) (X) -C}_6\text{H}_4\text{ - (CH}_2\text{)}_2\text{, -O- (CH}_2\text{)}_2\text{, Si (OCH}_3\text{), , o. m. p-XCH}_2\text{ -C}_6\text{H}_4\text{ -O- (CH}_2\text{)}_2\text{, Si (OCH}_3\text{), , o. m. p-CH}_2\text{ C (H) (X) -C}_6\text{H}_4\text{ -O- (CH}_2\text{)}_2\text{, Si (OCH}_3\text{), , o. m. p-CH}_2\text{, CH}_2\text{ C (H) (X) -C}_6\text{H}_4\text{ -O- (CH}_2\text{)}_2\text{, -Si (OCH}_3\text{), , o. m. p-XCH}_2\text{ -C}_6\text{H}_4\text{ -O- (CH}_2\text{)}_2\text{, -O- (CH}_2\text{)}_2\text{, -Si (OCH}_3\text{), , o. m. p-CH}_2\text{ C (H) (X) -C}_6\text{H}_4\text{ -O- (CH}_2\text{)}_2\text{, -O- (CH}_2\text{)}_2\text{, Si (OCH}_3\text{), , o. m. p-CH}_2\text{, CH}_2\text{ C (H) (X) -C}_6\text{H}_4\text{ -O- (CH}_2\text{)}_2\text{, -O- (CH}_2\text{)}_2\text{, Si (OCH}_3\text{), (上記の各式において、X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)} 等が挙げられる。$

10 $\text{, , } \text{, } \text{, } -\text{O}- (\text{CH}_2)_2, \text{Si} (\text{OCH}_3)_3, \text{, o, m, p-CH}_3, \text{CH}_2, \text{C} (\text{H}) (\text{X}) -\text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_2)_2, -\text{O}- (\text{CH}_2)_2, \text{Si} (\text{OCH}_3)_3, \text{, o, m, p-XCH}_2, -\text{C}_6\text{H}_4, -\text{O}- (\text{CH}_2)_2, \text{Si} (\text{OCH}_3)_3, \text{, o, m, p-CH}_3, \text{C} (\text{H}) (\text{X}) -\text{C}_6\text{H}_4, -\text{O}- (\text{CH}_2)_2, \text{Si} (\text{OCH}_3)_3, \text{, o, m, p-CH}_3, \text{CH}_2, \text{C} (\text{H}) (\text{X}) -\text{C}_6\text{H}_4, -\text{O}- (\text{CH}_2)_2, -\text{Si} (\text{OCH}_3)_3, \text{, o, m, p-XCH}_2, -\text{C}_6\text{H}_4, -\text{O}- (\text{CH}_2)_2, -\text{O}- (\text{CH}_2)_2, -\text{Si} (\text{OCH}_3)_3, \text{, o, m, p-CH}_3, \text{C} (\text{H})$

20 $(\text{X}) -\text{C}_6\text{H}_4, -\text{O}- (\text{CH}_2)_2, -\text{O}- (\text{CH}_2)_2, \text{Si} (\text{OCH}_3)_3, \text{, o, m, p-CH}_3, \text{CH}_2, \text{C} (\text{H}) (\text{X}) -\text{C}_6\text{H}_4, -\text{O}- (\text{CH}_2)_2, -\text{O}- (\text{CH}_2)_2, \text{Si} (\text{OCH}_3)_3, (\text{上記の各式において、X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。}) 等が挙げられる。$

【0050】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化合物としては、更に、一般式(13)で表される化合物も例示される。

$$(R^{14})_{n-1}(Y)_n Si - [OSi(R^{11})_{n-1}(Y)_n]_m - CH_2 - C(H)(R) - R^{11} - C(R^9)(X) - R^{12} - R^9 \quad (13)$$

(H) (X) - C. H, (上記の各式において、Xは、
塩素、臭素又はヨウ素を表す。Rは、炭素数1～20の
アルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7
～20のアラルキル基を表す。)等が挙げられる。

【0052】上記ヒドロキシル基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のような化合物が例示される。

(式中、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。Rは、水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は、炭素数7～20のアラルキル基を表す。nは、1～20の整数を表す。)

$$H_2N-(CH_2)_n-OC(O)C(H)(R)(X)$$

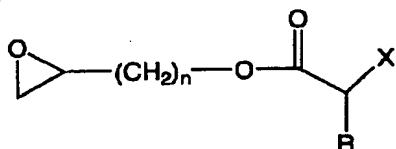
(式中、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。Rは、水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は、炭素数7～20のアラルキル基を表す。nは、1～20の整数を表す。)

17

【0054】上記エポキシ基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホン化合物としては特に限定されず、下記のような化合物が例示される。

【0055】

【化3】



【0056】(式中、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。Rは、水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は、炭素数7～20のアラルキル基を表す。nは、1～20の整数を表す。)

【0057】上記リビングラジカル重合において、開始剤として、2つ以上の開始点を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホン化合物を用いて重合を行うと、上記一般式(1)で表されるアルケニル基を1分子内に2つ以上有するビニル系重合体を製造することができる。

すなわち、2つの開始点を持つ開始剤を用いて重合を行った場合、上記一般式(5)で表される構造を両末端に有するビニル系重合体が得られる。この末端ハロゲンをも、アルケニル基含有オキシアニオンで置換することによって、アルケニル基を両末端に有するビニル系重合体が得られる。この開始剤を具体的に例示すれば、

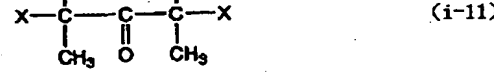
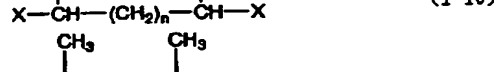
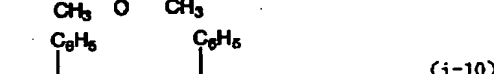
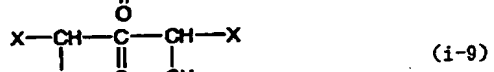
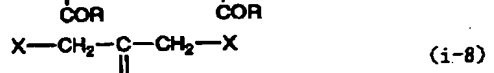
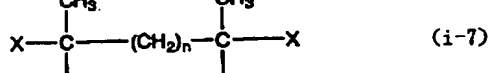
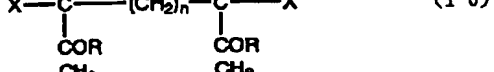
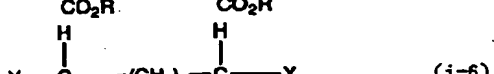
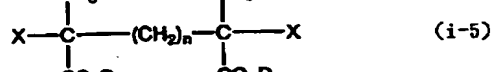
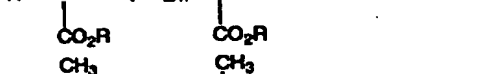
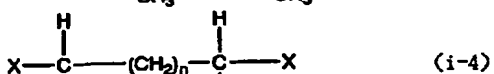
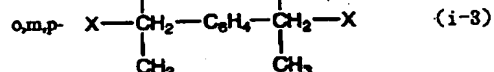
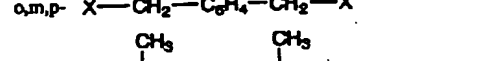
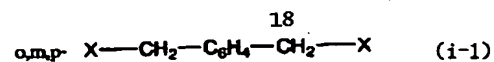
【0058】

【化4】

10

20

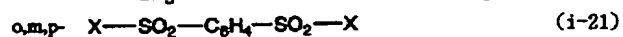
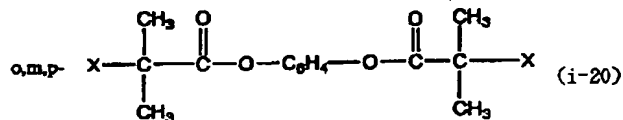
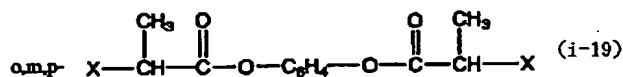
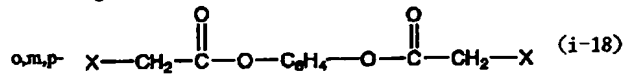
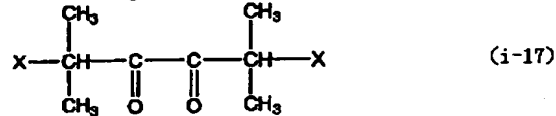
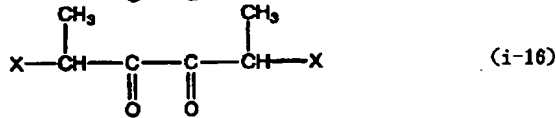
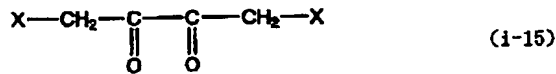
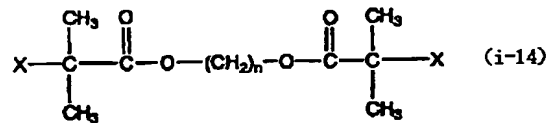
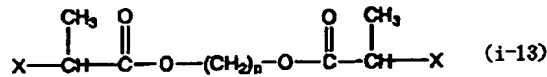
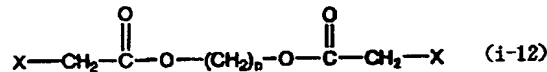
30



【0059】(式中、C₆H₄は、フェニレン基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。Rは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。nは、0～20の整数を表す。);

【0060】

【化5】



【0061】(式中、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、0～20の整数を表す。C、H、は、フェニル基を表す。)等が挙げられる。

【0062】上記リビングラジカル重合は、無溶剤又は各種の溶剤中で行うことができる。上記溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、上記重合は、室温～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、50～150℃の範囲である。

【0063】上記リビングラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されず、好まし

いものとして、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアニ化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビビリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントリン及びその誘導体、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体(RuCl₂(PPh₃)₃)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体(FeCl₂(PPh₃)₂)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体(NiCl₂(PPh₃)₂)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体(NiBr₂(PBu₃)₂)も、触媒として好適である。

【0064】本発明の製造方法における重合は、上記リビングラジカル重合以外に、ハロゲン化物を連鎖移動剤

(テロゲン)として用いる重合であってもよい。上記ハロゲン化物としては、四塩化炭素、四臭化炭素、塩化メチレン、臭化メチレン等が用いられる。

【0065】上記製造方法により製造された、上記一般式(5)で表される基を少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体の末端ハロゲンを、上記一般式

(6)で表されるアルケニル基含有オキシアニオンで置換することにより、本発明のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体を得られる。以下に、アルケニル基含有オキシアニオンによる置換法について詳述する。

【0066】上記アルケニル基含有オキシアニオンを表す一般式(6)において、 R^1 及び R^2 は、上記のものと同じ置換基であり、これらの具体例としては、上で例示したものが全て使用できる。特に、 R^1 が、 $-C$

$(O)-R^3$ で表される場合には、上記一般式(6)は、上記一般式(6')で表される。

【0067】上記一般式(6)において、 M^+ は、オキシアニオンの対カチオンであり、アルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンを表す。上記アルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等が挙げられ、好ましくは、ナトリウムイオン又はカリウムイオンである。上記4級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、ジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられる。

【0068】上記一般式(6)で表されるアルケニル基含有オキシアニオンの前駆体としては、 $H_2C=CH-CH_2-OH$ 、 $H_2C=CH-CH(CH_3)-OH$ 、 $H_2C=C(CH_3)-CH_2-OH$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_n-OH$ (n は、2~20の整数を表す。)、 $H_2C=CH-CH_2-O-(CH_2)_m$ 、 $-OH$ 、 $H_2C=CH-C(O)O-(CH_2)_m$ 、 $-OH$ 、 $H_2C=C(CH_3)-C(O)O-(CH_2)_m$ 、 $-OH$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-OH$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-CH_2-C_6H_4-OH$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-CH_2-O-C_6H_4-OH$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-CH_2-O-C_6H_4-CH_2-OH$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-CH_2-O-C_6H_4-CH_2-OH$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-CH_2-O-C_6H_4-CH_2-OH$ 等が挙げられる。

【0069】更に、上記一般式(6)で表されるアルケニル基含有オキシアニオンの前駆体として、 $H_2C=CH-C(O)-OH$ 、 $H_2C=C(CH_3)-C(O)-OH$ 、 $H_2C=CH-CH_2-C(O)-OH$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_n-C(O)-OH$ (n は、2~20の整数を表す。)、 $H_2C=CH-(CH_2)_m-OC(O)-(CH_2)_n-C(O)-OH$ (m 及び n

は、同一又は異なって、0~19の整数を表す。)、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-C(O)-O$ 、 $H_2C=CH-CH_2-C_6H_4-C(O)-OH$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-O-C_6H_4-C(O)-OH$ (n は、0~13の整数を表す。))等も挙げられる。これらは、上記一般式(6')で表すことができる化合物でもある。

【0070】上記前駆体を塩基と作用させることによって、上記一般式(6)で表されるアルケニル基含有オキシアニオンを調製することができる。上記塩基としては各種のものを使用できる。例示すると、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウム-*tert*-ブトキシド、カリウム-*tert*-ブトキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等が挙げられる。上記塩基の使用量は、上記前駆体に対して、0.5~5当量、好ましくは0.8~1.2当量である。

【0071】上記前駆体と上記塩基を反応させる際に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0072】上記一般式(6)で表されるアルケニル基含有オキシアニオンの具体的な製法について、更に説明する。例えば、前駆体として、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-CH_2-C_6H_4-OH$ を使用する場合であれば、不活性ガス雰囲気下の反応容器に、塩基、例えば、カリウム-*tert*-ブトキシドを仕込み、ジメチルアセトアミド等の溶媒中で懸濁分散させる。この分散液中

に上記アリルフェノールを等モル加え、室温～70℃で30分～1時間反応させることにより、酸性プロトンがカリウムに置換されたアルケニル基含有オキシアニオンが得られる。

【0073】M⁺が4級アンモニウムイオンであるアルケニル基含有オキシアニオンは、上記前駆体にアルキルアミン又はピリジン系化合物を直接作用させることにより得られるが、上記のような方法でM⁺がアルカリ金属イオンであるものを調製し、これに4級アンモニウムハライドを作用させることによっても得られる。上記4級アンモニウムハライドとしては、テトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルデシルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド等が例示される。

【0074】上記のような方法で調整される一般式(6)のアルケニル基含有オキシアニオンを、既に述べた重合法により得られた一般式(5)の末端構造を有するビニル系重合体と反応させることにより、一般式

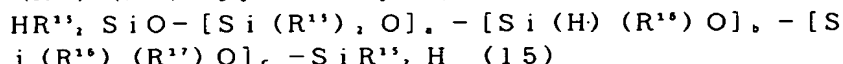
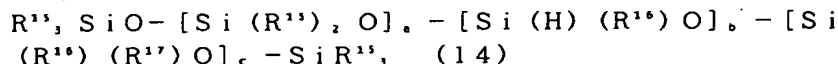
(1)で表されるアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体を得ることができる。この反応は、既に述べた溶媒中、0～150℃で行うことができる。一般式

(6)のアルケニル基含有オキシアニオンの使用量は、一般式(5)の末端構造に対して、1～5当量であり、好ましくは1～1.2当量である。

【0075】上述した架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体は、上記アルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体を上述の方法により製造し、次いで、この重合体のアルケニル基に、上述した架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させることにより得られる。

【0076】上記架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、主鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体に付加させる際には、ヒドロシリル化触媒が使用される。このヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、及び、遷移金属触媒等が挙げられる。

【0077】上記ラジカル開始剤としては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。例示するならば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3*



(式中、R¹¹及びR¹⁶は、同一若しくは異なって、炭素数1～6のアルキル基、又は、フェニル基を表す。R¹⁷は、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数7～10のアラルキル基を表す。aは、0～100の整数を表す。50

*-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 α, α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等のジアシルペルオキシド；過安息香酸-*t*-ブチル等の過酸エステル；過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシル等のペルオキシジカーボネート；1,1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等のペルオキシケタール等が挙げられる。

【0078】また、上記遷移金属触媒としては特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体等が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、RhCl(PPh₃)₃、RhCl₃・3H₂O、RuCl₃・3H₂O、IrCl₃・3H₂O、FeCl₃・4H₂O、AlCl₃・3H₂O、PdCl₂・2H₂O、NiCl₂・4H₂O、TiCl₄・2H₂O、等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。

【0079】本発明のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体より、これを主剤とする硬化性組成物を得ることができる。すなわち、本発明の硬化性組成物は、(A)本発明のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体、及び、(B)ヒドロシリル基含有化合物を含有するものである。

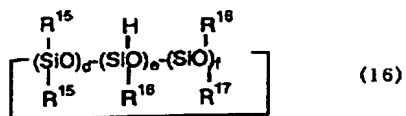
【0080】(A)成分のビニル系重合体は、単独で用いてもよく、また、2種類以上を混合して用いてもよい。(A)成分の分子量としては特に限定されず、500～100000の範囲にあるのが好ましく、3000～50000の範囲にあるのがより好ましい。500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、100000以上であると、非常に高粘度又は溶解性が低くなり、取り扱いが困難になる。

【0081】(B)成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。すなわち、下記一般式(14)又は(15)で表される鎖状ポリシロキサン；

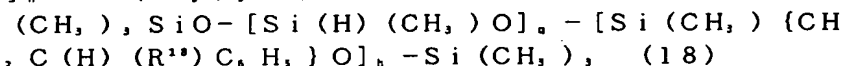
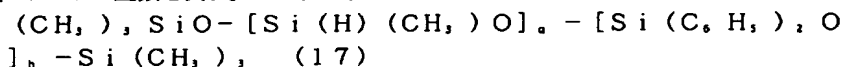
bは、2～100の整数を表す。cは、0～100の整数を表す。)、及び、下記一般式(16)で表される環状ポリシロキサン；

【0082】

【化6】



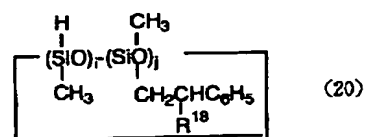
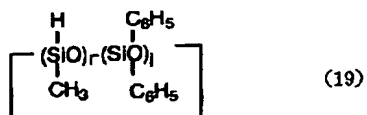
【0083】(式中、 R^{15} 及び R^{18} は、炭素数1~6のアルキル基、又は、フェニル基を表す。 R^{17} は、炭素数1~10のアルキル基又は炭素数7~10のアラルキル基を表す。 d は、0~8の整数を表す。 e は、2~10の整数を表す。 f は、0~8の整数を表す。なお、 d 、*10



(式中、 R^{18} は、水素又はメチル基を表す。 g は、2~100の整数を表す。 h は、0~100の整数を表す。 C_6H_5 は、フェニル基である。)

【0085】

【化7】



【0086】(式中、 R^{18} は、水素又はメチル基を表す。 i は、2~10の整数を表す。 j は、0~8の整数を表す。なお、 i 及び j は、 $3 \leq i+j \leq 10$ の関係を満たす。 C_6H_5 は、フェニル基である。)

【0087】更に、(B)成分のヒドロシリル基含有化合物として、上記一般式(14)~(20)で表されるポリシロキサンに対して、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物を、反応後にも一部のヒドロ

* e 及び f は、 $3 \leq d+e+f \leq 10$ を満たす。)を用いることができる。

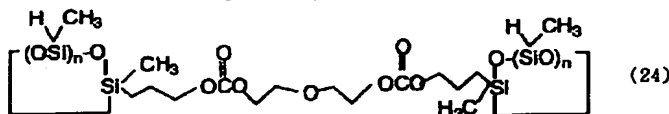
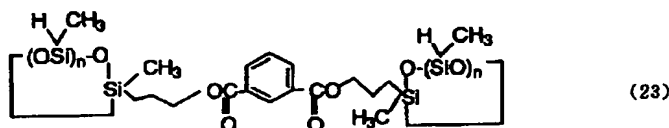
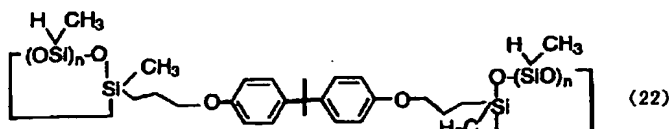
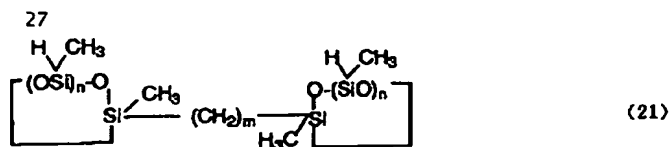
【0084】これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。これらのポリシロキサンの中でも、ビニル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有するポリシロキサンが好ましい。このような化合物の例として、下記一般式(17)又は(18)で表される鎖状ポリシロキサン、及び、下記一般式(19)又は(20)で表される環状ポリシロキサンが挙げられる。

シリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。上記の2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン等の炭化水素系化合物；O,O'-ジアルキルビスフェノールA、3,3'-ジアルキルビスフェノールA等のエーテル系化合物；ジアルキルフタレート、ジアルキルイソフタレート、トリアルキルトリメリテート、テトラアルキルピロメリテート等のエステル系化合物；ジエチレングリコールジアルキルカーボネート等のカーボネート系化合物等が挙げられる。

【0088】このような化合物は、ヒドロシリル触媒の存在下、上記一般式(14)~(20)のポリシロキサンに対して、少量の上記アルケニル基含有低分子化合物をゆっくり滴下することにより得られる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたヒドロシリル基含有化合物の除去のしやすさ、及び、(A)成分であるビニル系重合体への相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。

【0089】

【化8】



【0090】(n は、2、3又は4である。 m は、5～10の整数である。)

【００９１】本発明の硬化性組成物において、ビニル系重合体（Ａ）とヒドロシル基含有化合物（Ｂ）は、任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシル基のモル比が、０．２～５の範囲にあることが好ましく、０．４～２．５であることがより好ましい。モル比が５以上になると、硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、０．２より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシル基が大量に残るので、クラックやボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

【0092】成分(A)と成分(B)との硬化反応は、
2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応
をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を更に
添加してもよい。このようなヒドロシリル化触媒として
は特に限定されず、既に述べたものを全て用いることが
できる。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分
のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ mol
の範囲で用いるのが好ましく、より好ましくは $10^{-3} \sim$
 10^{-6} molの範囲である。 10^{-8} molより少ない
と硬化が十分に進行しない。また、ヒドロシリル化触媒
は高価であるので、 10^{-1} mol以上は用いないのが好
ましい。

【0093】上記硬化性組成物において、2成分(A)及び(B)と、必要に応じて上記ヒドロシリル化触媒とを混合し硬化させれば、発泡等の現象を伴わずに、深部硬化性の優れた均一な硬化物を得ることができる。硬化条件については特に限定されず、一般に0℃~200℃、好ましくは30℃~150℃で、10秒~24時間硬化するのがよい。特に、80℃~150℃の高温では10秒~1時間程度の短時間で硬化するものも得られる。硬化物の性状は、用いる(A)ビニル系重合体及び 50

(B) ヒドロシリル基含有化合物の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。上記硬化性組成物から得られる硬化物の具体的な用途を挙げるならば、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、各種成形材料、人工大理石等である。

【００９４】本発明においては、上記の架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体を主成分とする硬化性組成物を調製することもできる。この硬化性組成物においては、主成分である架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体を、単独で用いても、また、２種類以上を混合して用いてもよい。その分子量については特に制限はないが、５００～１０００００の範囲にあるのが好ましく、３０００～５００００の範囲がより好ましい。分子量が５００以下であると、架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、１０００００以上であると、ハンドリングが困難になる。

【0095】架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体は、水分と接触すると、架橋反応により3次元化して硬化する。加水分解速度は、温度、湿度、及び、架橋性シリル基の種類により変化するので、使用条件に応じて適切な架橋性シリル基を選択しなければならない。また、架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体の保存の際には、水分との接触を可能な限り断つ必要がある。

【0096】上記硬化性組成物の硬化反応を促進するために、硬化触媒を添加してもよい。触媒としては、アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩；オクチル酸錫、ジブチル錫ジラウレート等のカルボン酸の金属塩；ジブチルアミン-2-エチルヘキソエート等のアミン塩等が挙げられ、また、他の酸性触媒及び塩基性触媒も使用可能である。

用しうる。その使用量としては特に制限はないが、架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体に対し、0.01~5重量%用いるのが好ましい。

【0097】主成分である架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体に、必要に応じて上記硬化触媒を混合し硬化させれば、均一な硬化物を得ることができる。硬化条件としては特に限定されず、一般に0~100℃、好ましくは10~50℃で1時間~1週間程度である。硬化物の性状は、用いる重合体の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

【0098】上記硬化物の具体的な用途を挙げるならば、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、各種成形材料、人工大理石等である。

【0099】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

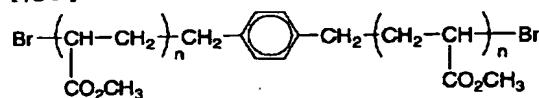
【0100】実施例1

30 mLの耐圧反応器に、アクリル酸メチル(7.5 mL、7.17 g、83.4 mmol)、 α, α' -ジブロモ-p-キシレン(438 mg、1.67 mmol)、臭化第一銅(239 mg、1.67 mmol)、2,2'-ビピリジル(518 mg、3.34 mmol)、酢酸エチル(6.0 mL)、及び、アセトニトリル(1.5 mL)を仕込み、10分以上、窒素を吹き込んで、溶存酸素を除去した後、封管した。この混合物を130℃に加熱し、1時間反応させた。混合物を酢酸エチル(20 mL)で希釈し、希塩酸で3回、ブラインで1回洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥し、揮発分*

＊を減圧下留去し、下式に示すポリ(アクリル酸メチル)を得た(収量6.01 g)。重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により5600、分子量分布は1.26であった。

【0101】

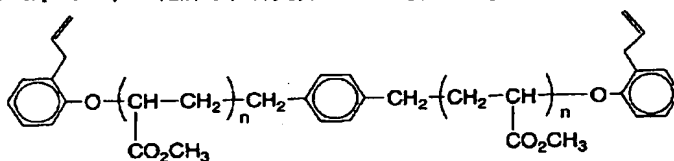
【化9】



【0102】50 mLの三口丸底フラスコに、還流管をつけ、窒素雰囲気下で反応容器にカリウム-tert-ブトキシド(160 mg、1.43 mmol)、ジメチルアセトアミド(3 mL)を仕込み、O-アリルフェノール(192 mg、1.43 mmol)を等モル加え、室温で30分間反応させたのち、上記で得られたポリ(アクリル酸メチル)(2.0 g)のジメチルアセトアミド(2 mL)溶液を滴下し、室温で2時間反応させた。反応溶液を氷水-塩酸で中和し、酢酸エチル(30 mL)で抽出した。有機層を希塩酸で2回、ブラインで1回洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥し、揮発分を減圧下留去し、少量の酢酸エチルに溶解し、ヘキサンから再沈することにより、下式に示す両末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸メチル)を得た(収量1.70 g)。生成物をトルエンに溶解し、重合体と等量の珪酸アルミ(協和化学製:キョワード700 PEL)を添加して還流温度で1時間攪拌し、重合体中の微量不純物を除去した。オリゴマー1分子当たりに導入されたアルケニル基は、¹H NMR分析より、1.24個であった。

【0103】

【化10】

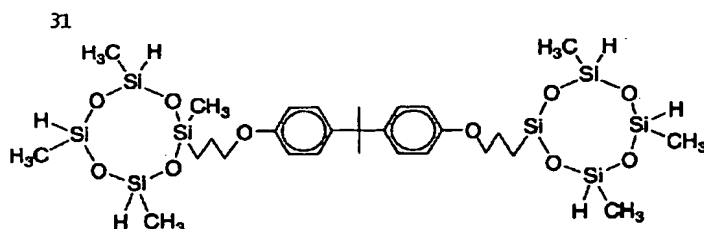


【0104】次に、精製されたポリ(アクリル酸メチル)を酢酸エチル(2 mL)に溶解し、下式に示す多価40
 ハイドロジェンシリコン化合物、及び、0価白金の1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン錯体(8.3×10⁻³ mol/Lキシレン溶液)を、上記のポリ(アクリル酸メチル)溶液に加えて、よく混合した。多価ハイドロジェンシリコン化合物の使用

量は、重合体のアルケニル基とハイドロジェンシリコン化合物のヒドロシリル基がモル比で1/1.2となる量、また、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対して、モル比で10⁻³当量とした。

【0105】

【化11】

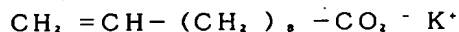


【0106】このようにして得られた組成物の一部を130℃のホットプレート上にて硬化試験を行い、ゲル化時間を測定すると、4分であった。また、残りの組成物を型枠に流し込んで、揮発分を減圧留去し、100℃で14時間加熱硬化させ、ゴム状の硬化物を得た。硬化物をアセトンに24時間浸漬し、前後の重量変化からそのゲル分率を測定すると、45%であった。

【0107】製造例1

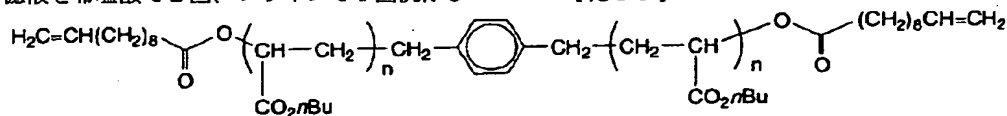
アルケニル基を有するカルボン酸塩の製造1

水酸化カリウムの1/2Nエタノール溶液(200mL)にウンデシレン酸(18.8g、0.102mol)を攪拌しながら0℃でゆっくり滴下した。揮発分を減圧下留去することにより粗生成物を得た。粗生成物をアセトンで洗浄後、減圧下加熱することにより下式に示すウンデシレン酸のカリウム塩の白色固体を得た(8.88g、収率88%)。



【0108】実施例2

30mLの耐圧ガラス反応容器に、アクリル酸-n-ブチル(7.5mL、6.72g、51.3mmol)、 α, α' -ジプロモ-p-キシレン(270mg、1.03mmol)、臭化第一銅(150mg、1.03mmol)、2,2'-ビピリジル(322mg、2.06mmol)、酢酸エチル(6mL)、及び、アセトニトリル(1.5mL)を仕込み、窒素ガスを10分間吹き込んで溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130℃に加熱し、1.5時間反応させた。混合物を酢酸エチル(20mL)で希釈し、生成した不溶固体をろ過した後、濾液を希塩酸で2回、ブラインで1回洗浄し *



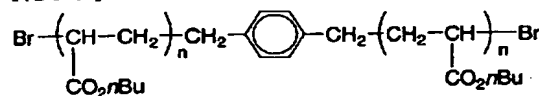
【0112】次に、精製されたポリ(アクリル酸ブチル)に、実施例1で用いた多価ヒドロジェンシリコン化合物、及び、白金触媒を加えて、よく混合した。多価ヒドロジェンシリコン化合物の使用量は、重合体のアルケニル基とヒドロジェンシリコン化合物のヒドロシル基がモル比で1/1.2となる量、また、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対して、モル比で10⁻⁴当量とした。

【0113】このようにして得られた組成物の一部を130℃のホットプレート上にて硬化試験を行い、ゲル化

した。有機層をNa₂SO₄で乾燥し、揮発分を減圧下留去し、下式に示す両末端にハロゲンを有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を5.0g得た(重合収率75%)。重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により5600、分子量分布は1.32であった。

【0109】

【化12】



【0110】次に、上記のようにして得られた末端にハロゲンを有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(5.00g)、製造例1で合成されたウンデシレン酸のカリウム塩(476mg、2.14mmol)、及び、ジメチルアセトアミド(10mL)を仕込み、窒素雰囲気下、70℃で6時間反応させた。混合物の揮発分を減圧留去した後、酢酸エチルを加えて不溶分を濾別した。濾液の揮発分を減圧留去することにより、下式に示す、末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)4.77gを得た。生成物をトルエンに溶解し、重合体と等量の珪酸アルミ(協和化学製：キョワード700PEL)を添加して2時間攪拌し、重合体中の微量不純物を除去した。オリゴマー1分子当りに導入されたアルケニル基は、¹H NMR分析より、1.70個であった。

【0111】

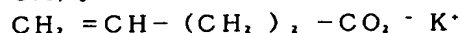
【化13】

時間を測定すると、60秒であった。また、残りの組成物を型枠に流し込んで、減圧脱気し、100℃で20時間加熱硬化させ、ゴム弾性を有するシート状硬化物を得た。硬化物をトルエンに24時間浸漬し、前後の重量変化からそのゲル分率を測定すると、85%であった。シート状硬化物から2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、島津製オートグラフを用いて、引っ張り試験を行った(測定条件：23℃、200mm/min)。破断強度は0.23MPa、破断伸びは128%であった。

【0114】製造例2

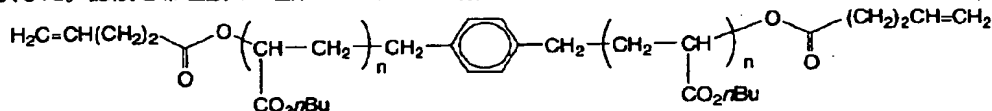
アルケニル基を有するカルボン酸塩の製造2

カリウムメトキシド(16.83g、0.240mol)をメタノール(200mL)に溶解し、4-ペンテン酸(24.56g、0.245mol)を攪拌しながら0℃でゆっくり滴下した。揮発分を減圧下留去することにより粗生成物を得た。粗生成物を酢酸エチルで洗浄後、減圧下加熱することにより下式に示す4-ペンテン酸のカリウム塩の白色固体を得た(29.2g、収率88%)。



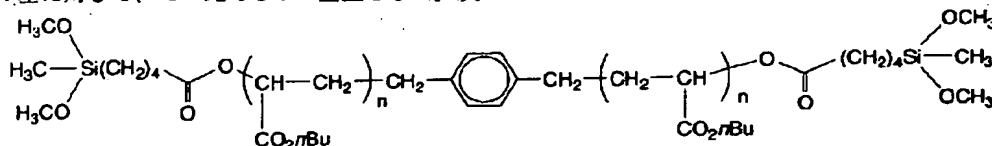
【0115】実施例3

500mLの耐圧ガラス反応容器に、アクリル酸-n-ブチル(112mL、100g、0.78mol)、 α, α' -ジブromo-p-キシレン(4.12g、15.6mmol)、臭化第一銅(2.24g、15.6mmol)、2,2'-ビビリジル(4.87g、31.2mmol)、酢酸エチル(90mL)、及びアセトニトリル(22.4mL)を仕込み、窒素ガスを10分間吹き込んで溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130℃に加熱し、2.0時間反応させた。混合物を酢酸エチル(300mL)で希釈し、生成した不溶固体をろ過した後、濾液をさらに酢酸エチル(200mL)で希釈した。濾液を希塩酸で2回、ブラインで1回*



【0118】実施例4

200mLの耐圧ガラス反応容器に、実施例3で得られた末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(60.0g)、ジメトキシメチルヒドロシラン(8.4mL、68.1mmol)、オルトジシメチル(2.5mL、22.9mmol)、及び白金触媒を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対して、モル比で10⁻⁴当量とした。反※



【0120】次に、末端にシリル基を有するポリ(アクリル酸ブチル)に、ジブチルスズジメトキシド及び水を加えてよく混合した。スズ触媒及び水の使用量は、それぞれ重合体に対して1重量部とした。このようにして得られた組成物を型枠に流し込んで、減圧脱気し、50℃で20時間加熱硬化させ、ゴム弾性を有するシート状硬化物を得た。硬化物をトルエンに24時間浸漬し、前後の重量変化からそのゲル分率を測定すると、93%であ

*洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥し、揮発分を減圧下留去し、両末端にハロゲンを有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を85.9g得た(重合収率86%)。重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により5700、分子量分布は1.37であった。

【0116】次に、還流管をつけた50mLの三口丸底フラスコに、上記のようにして得られた末端にハロゲンを有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(83.9g)、製造例2で合成された4-ペンテン酸のカリウム塩(7.74g、56.0mmol)、及びジメチルアセトアミド(80mL)を仕込み、窒素雰囲気下、70℃で6時間反応させた。混合物を酢酸エチル(200mL)で希釈し、水で3回、ブラインで1回洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥し、揮発分を減圧下留去することにより重合体を単離した。重合体と等量の珪酸アルミ(協和化学製：キョーワード700PEL)を添加して100℃で2時間攪拌し、重合体中の微量不純物を除去することにより、下式に示す末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸ブチル)を得た。オリゴマー1分子当りに導入されたアルケニル基は、¹H NMR分析より、1.73個であった。

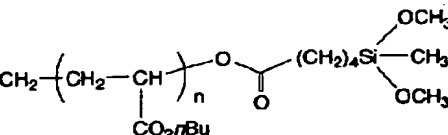
【0117】

【化14】

※応混合物を100℃で3時間加熱した。混合物の揮発分を減圧留去することにより、下式に示す、末端にシリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を得た。オリゴマー1分子当りに導入されたシリル基は、¹H NMR分析より、1.59個であった。

【0119】

【化15】



った。シート状硬化物から2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、島津製オートグラフを用いて、引っ張り試験を行った(測定条件：23℃、200mm/min)。破断強度は0.26MPa、破断伸びは75%であった。

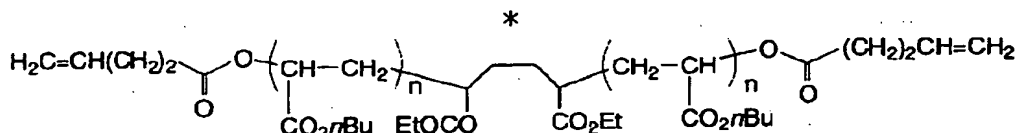
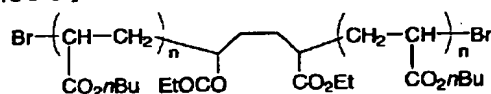
【0121】実施例5

還流管をつけた100mLの三口丸底フラスコに臭化第一銅(0.625g、15.6mmol)、アセトニト

リル (5.0 mL)、及び、ペンタメチルジエチレントリアミン (0.91 mL) を仕込み、窒素ガスで置換した。アクリル酸-n-ブチル (50 mL、44.7 g、0.39 mmol)、及び、ジエチル-2,5-ジプロモアジペート (1.57 g、4.36 mmol) を添加し、70℃で7時間加熱撹拌した。混合物を酢酸エチルで希釈し、活性アルミナで処理した。揮発分を減圧下留去し、下式に示す両末端にハロゲンをもつポリ (アクリル酸-n-ブチル) を35.0 g 得た (重合収率87%)。重合体の数平均分子量はGPC測定 (ポリスチレン換算) により10700、分子量分布は1.15であった。

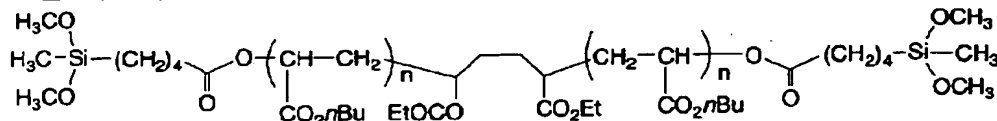
【0122】

【化16】



【0125】実施例6

200 mL の耐圧ガラス反応容器に、実施例5で得られた末端にアルケニル基を有するポリ (アクリル酸-n-ブチル) (15.0 g)、ジメトキシメチルヒドロシラン (1.8 mL、14.5 mmol)、オルトジシメチル (0.26 mL、2.42 mmol)、及び、白金触媒を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対して、モル比で 2×10^{-4} 当量とし※30



【0127】次に、末端にシリル基を有するポリ (アクリル酸ブチル) に、ジブチルスズジメトキシド及び水を加えてよく混合した。スズ触媒及び水の使用量は、それぞれ重合体に対して1重量部とした。このようにして得られた組成物を型枠に流し込んで、減圧脱気し、50℃で20時間加熱硬化させ、ゴム弾性を有するシート状硬化物を得た。硬化物をトルエンに24時間浸漬し、前後の重量変化からそのゲル分率を測定すると、98%であった。シート状硬化物から2 (1/3) 号形ダンベル試験片を打ち抜き、島津製オートグラフを用いて引っ張り試験を行った (測定条件: 23℃、200 mm/min)。破断強度は0.35 MPa、破断伸びは77%であった。

【0128】製造例3

アルケニル基を有するカルボン酸塩の製造3

*【0123】次に、還流管をつけた200 mLの三口丸底フラスコに、上記のようにして得られた末端にハロゲンをもつポリ (アクリル酸-n-ブチル) (35.0 g)、製造例2で合成された4-ペンテン酸のカルウム塩 (2.23 g、16.1 mmol)、及び、ジメチルアセトアミド (35 mL) を仕込み、窒素雰囲気下、70℃で4時間反応させた。混合物を酢酸エチルで希釈し、2%塩酸、ブラインで洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥し、揮発分を減圧下留去することにより重合体を単離した。重合体と等量の珪酸アルミ (協和化学製: キョーワード700PEL) を添加して100℃で4時間撹拌し、下式に示す末端にアルケニル基を有するポリ (アクリル酸ブチル) を得た。オリゴマー1分子当たり導入されたアルケニル基は、¹H NMR分析より、1.82個であった。

【0124】

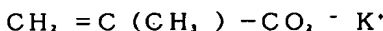
【化17】

※た。反応混合物を100℃で4時間加熱した。混合物の揮発分を減圧留去することにより、下式に示す、末端にシリル基を有するポリ (アクリル酸-n-ブチル) を得た。オリゴマー1分子当たり導入されたシリル基は、¹H NMR分析より、1.46個であった。

【0126】

【化18】

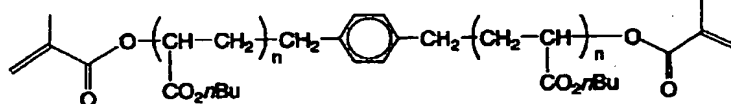
200 mL 丸底フラスコにカルウム-tert-ブトキシド (5.61 g、50 mmol) を仕込み、0℃でメタノール (50 mL) をゆっくり滴下した。撹拌しながら0℃でこの溶液にメタクリル酸 (4.4 mL、52.0 mmol) をゆっくり滴下することにより白色結晶が析出した。室温まで反応溶液を昇温し、析出した白色結晶を濾別し、室温で減圧乾燥することにより下式に示すメタクリル酸のカルウム塩を得た (3.31 g、収率53%)。



【0129】実施例7

実施例3で得られた末端にハロゲンをもつポリ (アクリル酸-n-ブチル) (259 mg)、製造例3で合成されたメタクリル酸のカルウム塩 (14.9 mg、0.12 mmol)、及び、ジメチルアセトアミド (2.5

mL)を仕込み、室温で61時間反応させた。メタクリル酸のカリウム塩を17.3mg追加し、同温でさらに22時間反応させた。混合物を酢酸エチルで希釈し、水で洗浄した。有機層の揮発分を減圧留去することにより、下式に示す、末端にアルケニル基を有するポリ(ア*



【0131】

【発明の効果】本発明によれば、これまで製造するのが困難であった、主鎖末端にアルケニル基を高い比率で有するビニル系重合体を簡便に得ることができる。また、このビニル系重合体から、主鎖末端に架橋性シリル基を※

* クリル酸-n-ブチル)を得た。オリゴマー1分子当たりに導入されたアルケニル基は、¹H NMR分析より、1.66個であった。

【0130】

【化19】

10※有するビニル系重合体を容易に得ることができる。本発明のビニル系重合体は、これらの架橋性官能基が確実に主鎖末端に導入されているので、硬化特性の優れた硬化物を得ることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成10年11月17日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

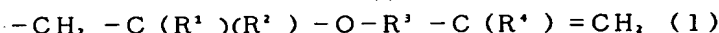
【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

★【補正内容】

【請求項1】 下記一般式(1)で表されるアルケニル基を、少なくとも1つの主鎖末端に有することを特徴とするビニル系重合体。

★



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子又は1価の有機基を表す。 R^3 は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1~10のアシル基、炭素数6~10のアリール基又は炭素数7~10のアラルキル基を表す。)

【手続補正2】

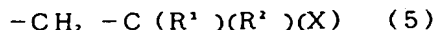
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項13

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項13】 ビニル系モノマーを重合して、下記一般式(5)で表される基を少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体を製造し、次いで、前記重合体の末端ハロゲンを、下記一般式(6)で表されるアルケニル基含有オキシアニオンで置換することを特徴とする、請求項1~11のいずれか1項に記載の重合体の製造方法。



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、ビニル系モノマーのビニル基に結合した基に由来する水素原子又は1価の有機基を表す。 X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)



(式中、 R^3 は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1~10のアシル基、

炭素数6~10のアリール基又は炭素数7~10のアラルキル基を表す。 M^+ は、アルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンを表す。)

【手続補正3】

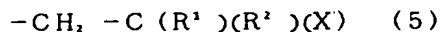
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項20

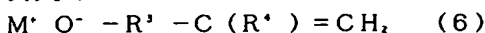
【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項20】 ビニル系モノマーを重合して、下記一般式(5)で表される基を少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体を製造し、前記重合体の末端ハロゲンを、下記一般式(6)で表されるアルケニル基含有オキシアニオンで置換して、アルケニル基を少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体を得、次いで、前記アルケニル基に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させることを特徴とする、請求項12記載の架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体の製造方法。



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、ビニル系モノマーのビニル基に結合した基に由来する水素原子又は1価の有機基を表す。 X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)



(式中、 R^3 は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1~10のアシル基、

炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラ *アンモニウムイオンを表す。)
ルキル基を表す。M⁺ は、アルカリ金属イオン又は4級*

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 08 F 20/10		C 08 F 20/10
C 08 L 57/00		C 08 L 57/00
83/06		83/06

(72)発明者 日下部 正人
兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘
淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所
内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-080250

(43)Date of publication of application : 26.03.1999

(51)Int.Cl.

C08F 8/00
 C08F 4/42
 C08F 8/42
 C08F 8/44
 C08F 12/08
 C08F 20/10
 C08L 57/00
 C08L 83/06

(21)Application number : 10-107779

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 17.04.1998

(72)Inventor : KITANO KENICHI
 NAKAGAWA YOSHIKI
 KUSAKABE MASATO

(30)Priority

Priority number : 09102136 Priority date : 18.04.1997 Priority country : JP

(54) POLYMER, MANUFACTURE THEREOF AND CURABLE COMPOSITION THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To achieve excellent curing characteristics of a polymer by incorporating an alkenyl group into at least one end of the mainchain of the polymer.

SOLUTION: A vinyl polymer contains an alkenyl group represented by Formula (wherein R1 and R2 are each H or a monovalent organic group; R3 is a divalent 1-20C aryl optionally containing one or more ether or ester bonds; and R4 is H, 1-10C alkyl, 6-10C aryl or 7-10 aralkyl) at least one end of its main chain. The vinyl polymer is obtained by polymerizing vinyl monomers to prepare a vinyl polymer having a group represented by Formula II (wherein X is Cl, Br or I) at least one end of its main chain, followed by substitution of the halogen atom at the end for an alkenyl-containing oxyanion represented by Formula III (wherein M+ is an alkali metal ion or a quaternary ammonium ion). A curable composition is obtained by mixing the vinyl polymer and a hydroxy-containing compound.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

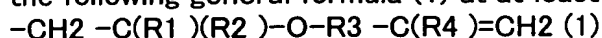
JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The vinyl system polymer characterized by having the alkenyl radical expressed with the following general formula (1) at at least one principal chain end.



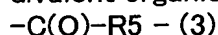
the inside of a formula, R1, and R2 are the same — or it differs and a univalent organic radical is expressed. R3 The divalent organic radical of the carbon numbers 1–20 which may include one or more ether linkage or ester bonds is expressed. R4 Hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1–10, the aryl group of carbon numbers 6–10, or the aralkyl radical of carbon numbers 7–10 is expressed.

[Claim 2] It sets to a general formula (1) and is R3. Polymer according to claim 1 which is the divalent organic radical expressed with the following general formula (2).



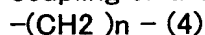
(C six H4 expresses a phenylene group among a formula.) n expresses the integer of 0–14.

[Claim 3] It sets to a general formula (1) and is R3. Polymer according to claim 1 which is the divalent organic radical expressed with the following general formula (3).



(R5 expresses among a formula the divalent organic radical of the carbon numbers 1–19 which may include direct coupling, one or more ether linkage, or an ester bond.)

[Claim 4] It sets to a general formula (3) and is R5. Polymer according to claim 3 which is direct coupling or the divalent organic radical expressed with the following general formula (4).



(n expresses the integer of 1–19 among a formula.)

[Claim 5] A principal chain is a polymer according to claim 1, 2, 3, or 4 which is the thing an acrylic-acid (meta) system monomer comes to carry out a polymerization.

[Claim 6] (Meta) An acrylic-acid system monomer is a polymer according to claim 5 which is an acrylic ester monomer.

[Claim 7] (Meta) An acrylic-acid system monomer is a polymer according to claim 5 which is a methacrylic ester monomer.

[Claim 8] An acrylic ester monomer is a polymer according to claim 6 which is butyl acrylate.

[Claim 9] A principal chain is a polymer according to claim 1, 2, 3, or 4 which is the thing a styrene system monomer comes to carry out a polymerization.

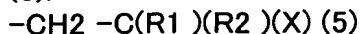
[Claim 10] A polymer given in any 1 term of claims 1–9 whose ratios (Mw/Mn) of the weight average molecular weight (Mw) measured with gel permeation chromatography and number average molecular weight (Mn) are 1.8 or less values.

[Claim 11] Number average molecular weight is a polymer given in any 1 term of claims 1–10 in the range of 500–100000.

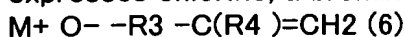
[Claim 12] The vinyl system polymer which is characterized by making the polymer of a publication come to add the hydrosilane compound which has a cross-linking silyl radical to any 1 term of claims 1–11 and which has a cross-linking silyl radical at at least one principal chain end.

[Claim 13] The manufacture approach of a polymer given in any 1 term of claims 1–11 which

carries out the polymerization of the vinyl system monomer, manufactures the vinyl system polymer which has the radical expressed with the following general formula (5) at at least one principal chain end, and is characterized by subsequently permuting the end halogen of said polymer by the alkenyl radical content oxy-anion expressed with the following general formula (6).

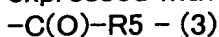


(R1 and R2 express among a formula the same or the univalent organic radical originating in the radical which it differed and was combined with the vinyl group of a vinyl system monomer.) X expresses chlorine, a bromine, or iodine.



(R3 expresses among a formula the divalent organic radical of the carbon numbers 1-20 which may include one or more ether linkage or ester bonds.) R4 Hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-10, the aryl group of carbon numbers 6-10, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-10 is expressed. M+ Alkali-metal ion or the 4th class ammonium ion is expressed.

[Claim 14] It sets to a general formula (6) and an alkenyl radical content oxy-anion is R3. The manufacture approach according to claim 13 which is what is the divalent organic radical expressed with the following general formula (3).



(R5 expresses among a formula the divalent organic radical of the carbon numbers 1-19 which may include direct coupling, one or more ether linkage, or an ester bond.)

[Claim 15] M+ The manufacture approach according to claim 13 or 14 which is sodium ion or potassium ion.

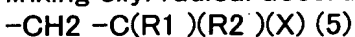
[Claim 16] The manufacture approach according to claim 13, 14, or 15 which carries out the polymerization of the vinyl system monomer, using a transition metal complex as a catalyst, using an organic halogenide or a halogenation sulfonyl compound as an initiator.

[Claim 17] A transition metal complex is the manufacture approach according to claim 16 which is the complex of the metal chosen from the group which consists of copper, nickel, a ruthenium, and iron.

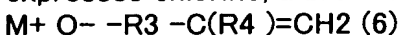
[Claim 18] A transition metal complex is the manufacture approach according to claim 17 which is a copper complex.

[Claim 19] The manufacture approach according to claim 13, 14, or 15 which carries out the polymerization of the vinyl system monomer using a chain transfer agent.

[Claim 20] Carry out the polymerization of the vinyl system monomer, and the vinyl system polymer which has the radical expressed with the following general formula (5) at at least one principal chain end is manufactured. The end halogen of said polymer is permuted by the alkenyl radical content oxy-anion expressed with the following general formula (6), and the vinyl system polymer which has an alkenyl radical at at least one principal chain end is obtained. Subsequently The manufacture approach of a vinyl system polymer characterized by making the hydrosilane compound which has a cross-linking silyl radical add to said alkenyl radical of having a cross-linking silyl radical according to claim 12 at the principal chain end.



(R1 and R2 express among a formula the same or the univalent organic radical originating in the radical which it differed and was combined with the vinyl group of a vinyl system monomer.) X expresses chlorine, a bromine, or iodine.



(R3 expresses among a formula the divalent organic radical of the carbon numbers 1-20 which may include one or more ether linkage or ester bonds.) R4 Hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-10, the aryl group of carbon numbers 6-10, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-10 is expressed. M+ Alkali-metal ion or the 4th class ammonium ion is expressed.

[Claim 21] (A) The vinyl system polymer which has an alkenyl radical given in any 1 term of claims 1-11 at the principal chain end, and the hardenability constituent characterized by containing (B) hydrosilyl radical content compound.

[Claim 22] (A) The mole ratio of the alkenyl radical contained for a component and the hydrosilyl radical contained for the (B) component is a hardenability constituent according to claim 21 in

the range of 0.2-5.

[Claim 23] Furthermore, the hardenability constituent containing a hydrosilylation catalyst according to claim 21 or 22.

[Claim 24] The hardenability constituent characterized by using as a principal component the vinyl system polymer which has a cross-linking silyl radical according to claim 12 at the principal chain end.

[Claim 25] The hardenability constituent according to claim 24 which contains a curing catalyst 0.01 to 5% of the weight to a polymer according to claim 12.

[Translation done.]

2005/11/17

2005/11/17

[0035] As an example of an organic halogenide of having the alkenyl radical shown by the above-mentioned general formula (8) $XCH_2C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ and $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$, ($H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$, $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$,

2005/11/17

8/22 ページ

[illegible]

2005/11/17

[0071] As a solvent used in case the above-mentioned precursor and the above-mentioned base are made to react. For example, hydrocarbon system solvents, such as benzene and toluene; Diethylether, Ether system solvents, such as a tetrahydrofuran; Halogenated hydrocarbon system solvents; acetones, such as a methylene chloride and chloroform; Ketone solvent, such as a methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone; A methanol, Ethanol, propanol, isopropanol, *n*-butyl alcohol, Alcoholic solvent, such as tert-butyl alcohol; An acetonitrile, Carbonate system solvents, such as ester solvent; ethylene carbonate, such as nitril system solvent; ethyl acetate, such as propionitrile and a benzonitrile, and butyl acetate, and propylene carbonate; amide system solvents, such as dimethylformamide and dimethylacetamide, etc. are mentioned. Independent or two sorts or more can be mixed and used for these.

[0072] The concrete process of an alkanyl radical content oxy-anion expressed with the above-mentioned general formula (6) is explained further. For example, if it is the case where *m*-, *m*-, and *p*-H₂C=CH-CH₂-C₆H₄-OH are used, as a precursor, base, for example, potassium-*tert*-butoxide will be taught to the reaction container under an inert gas ambient atmosphere, and suspension distribution will be carried out in solvents, such as dimethylacetamide, the inside of these dispersion liquid — a mol / phenol / above-mentioned / allyl compound — in addition, the alkanyl radical content oxy-anion by which the acid proton was permuted by the potassium is obtained by making it react at room temperature -70 degree C for 30 minutes to 1 hour.

[0073] M⁺ The alkanyl radical content oxy-anion which is the 4th class ammonium ion is M⁺ with the above approaches, although obtained by carrying out the direct action of alkylamine or the pyridine system compound to the above-mentioned precursor. What is alkali-metal ion is prepared and it is obtained also by making the 4th class ammonium halide act on this. As the above-mentioned 4th class ammonium halide, tetramethyl ammonium halide, tetraethyl ammonium halide, trimethyl benzyl ammonium halide, trimethyl dodecyl ammonium halide, tetrabutyl ammonium halide, etc. are illustrated.

[0074] The vinyl system polymer which has the alkanyl radical expressed with a general formula (1) at the principal chain end can be obtained by making it react with the vinyl system polymer which has the end structure of the general formula (5) obtained by the polymerization method which already described the alkanyl radical content oxy-anion of the general formula (6) adjusted by the above approaches. This reaction can be performed at 0-150 degrees C among the already described solvent. The amount of the alkanyl radical content oxy-anion used of a general formula (6) is 1-5Eq to the end structure of a general formula (5), and is 1-1.2Eq preferably.

[0075] The vinyl system polymer which has the cross-linking silyl radical mentioned above at the principal chain end manufactures the vinyl system polymer which has the above-mentioned alkanyl radical at the principal chain end by the above-mentioned approach, and, subsequently to the alkanyl radical of this polymer, is obtained by making the hydrosilane compound which has the cross-linking silyl radical mentioned above add.

[0076] A hydrosilylation catalyst is used in case the hydrosilane compound which has the above-mentioned cross-linking silyl radical is made to add to the vinyl system polymer which has an alkanyl radical at the principal chain end. It is not limited especially as this hydrosilylation catalyst, but radical initiators, such as organic peroxide and an azo compound, a transition metal catalyst, etc. are mentioned.

[0077] It is not limited especially as the above-mentioned radical initiator, but various kinds of things can be used. If it illustrates, G *t*-butyl peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, 5-JI (*t*-butylperoxy) hexane, 2, the 5-dimethyl -2, 5-JI (*t*-butylperoxy)-3-hexyne, Dialkyl peroxide like dicumyl peroxide, *t*-butyl cumyl peroxide, alpha, and alpha'-screw (*t*-butylperoxy) isopropylbenzene, Benzoyl peroxide, *p*-chloro benzoyl peroxide, *m*-chloro benzoyl peroxide, Peroxy-acid ester, such as diacyl peroxide; perbenzoic-acid-*t*-butyl, such as 2,4-dichlorobenzoyl peroxide, and lauroyl peroxide; Fault JI carbonic acid diisopropyl, Peroxi dicarbonate, such as fault JI carbonic acid G 2-ethylhexyl; 1 and 1-JI (*t*-butylperoxy) cyclohexane, 1, and 1-JI (*t*-butylperoxy) - Peroxy ketals, such as a 3, 3, and 5-trimethyl cyclohexane, etc. are mentioned.

[0078] Moreover, a complex with the thing which it is not limited [thing] especially as the above-mentioned transition metal catalyst, for example, made support, such as a platinum simple substance, an alumina, a silica, and carbon black, distribute a platinum solid-state, chloroplatinic

acid, chloroplatinic acid, alcohol, an aldehyde, a ketone, etc., a platinum-olefin complex, a platinum (0)-divinyl tetramethyl disiloxane complex, etc. are mentioned, as the example of catalysts other than a platinum compound — RhCl (PPh₃)₃, RhCl₃, RuCl₃, IrCl₃, FeCl₃, AlCl₃, PdCl₂ and H₂O, NiCl₂, and TiCl₄ etc. — it is mentioned. These catalysts may be used independently, and it does not matter even if it uses two or more kinds together.

[0079] From the vinyl system polymer which has the alkanyl radical of this invention at the principal chain end, the hardenability constituent which makes this base resin can be obtained. That is, the hardenability constituent of this invention contains the vinyl system polymer which has the alkanyl radical of (A) this invention at the principal chain end, and (B) hydrosilyl radical content compound.

[0080] (A) The vinyl system polymer of a component may be used independently, and may mix two or more kinds and may be used. (A) It is desirable that it is not limited especially as molecular weight of a component, but is in the range of 500-100000, and it is more desirable that it is in the range of 3000-50000. The original property of a vinyl system polymer is hard to be discovered to be 500 or less, hyperviscosity or solubility becomes it low that it is 100000 or more very much, and handling becomes difficult.

[0081] (B) It is not limited especially as a hydrosilyl radical content compound of a component, but various kinds of things can be used. Namely, chain-like polysiloxane expressed with the following general formula (14) or (15);

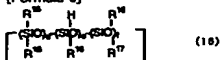
R153 SiO-[Si(R152)O]_a-[Si(R16)O]_b-[Si(R18)R17]O]_c-SiR153 (14)

HR152 SiO-[Si(R152)O]_a-[Si(R16)O]_b-[Si(R18)R17]O]_c-SiR152 H (15)

the inside of a formula, and R15 and R16 are the same — or it differs and the alkyl group of carbon numbers 1-6 or a phenyl group is expressed. R17 expresses the alkyl group of carbon numbers 1-10, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-10, a expresses the integer of 0-100, b expresses the integer of 0-100, c expresses the integer of 2-100, d expresses the integer of 0-100. And annular polysiloxane expressed with the following general formula (16);

[0082]

[Formula 6]



[0083] (R15 and R16 express the alkyl group of carbon numbers 1-6, or a phenyl group among a formula.) R17 expresses the alkyl group of carbon numbers 1-10, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-10, d expresses the integer of 0-6, e expresses the integer of 2-10, f expresses the integer of 0-8. In addition, d, e, and f fill 3 < d+e+f < 10. It can use.

[0084] Even if it uses these independently and they mix and use two or more sorts, they are not cared about. Also in these polysiloxanes, the polysiloxane which has a phenyl group from a viewpoint of compatibility with a vinyl system polymer is desirable. The annular polysiloxane expressed with the chain-like polysiloxane expressed with the following general formula (17) or (18) and the following general formula (19), or (20) as an example of such a compound is mentioned.

(CH₃)₃ SiO-[Si(R15)O]_a-[Si(R16)O]_b-[Si(R18)R17]O]_c-Si(CH₃)₃ (17)

(CH₃)₃ SiO-[Si(R15)O]_a-[Si(R16)O]_b-[Si(R18)R17]O]_c-Si(CH₃)₃ H (18)

(R18 expresses hydrogen or a methyl group among a formula.) g expresses the integer of 2-100, h expresses the integer of 0-100. C six H5 It is a phenyl group.

[0085]

[Formula 7]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

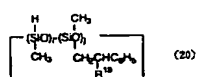
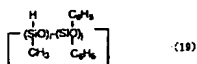
2005/11/17

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2005/11/17

JP,11-080250.A [DETAILED DESCRIPTION]

15/22 ページ



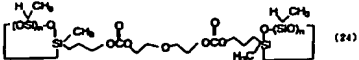
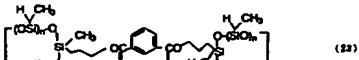
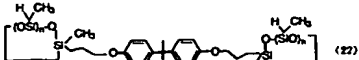
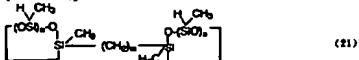
[0086] (R18 expresses hydrogen or a methyl group among a formula.) i expresses the integer of 2-10, j expresses the integer of 0-8. In addition, i and j fill the relation of 3 < i+j < 10. C six H5 It is a phenyl group.

[0087] Furthermore, the compound which is made to carry out the addition reaction of the low molecular weight compound which has two or more alkanyl radicals in a molecule as a hydrosilyl radical content compound of the (B) component to the polysiloxane expressed with above-mentioned general formula (14) - (20) also after a reaction as some hydrosilyl radicals remain, and is obtained can also be used. Various kinds of things can be used as a low molecular weight compound which has the two or more above-mentioned alkanyl radicals. If it illustrates — hydrocarbon system compound; O, such as 1, 4-pentadiene, 1, 5-hexadiene, 1, 6-heptadiene, 1, 7-octadiene, 1, 8-nonadiene, 1, and 9-deca diene, O'-diaryl bisphenol A, and 3 and 3 — carbonate system compounds, such as ester system compound; diethylene-glycol diaryl carbonate, such as ether system compound; diallyl phthalates, such as — diaryl bisphenol A, diallyl isophthalate, triallyl trimellitate, and tetra-allyl compound pyromellitate, etc. are mentioned.

[0088] Such a compound is obtained to the polysiloxane of above-mentioned general formula (14) - (20) under existence of a hydrosilylation catalyst by dropping slowly the above-mentioned little alkanyl radical content low molecular weight compound. In consideration of the compatibility to the vinyl system polymer which are the acquisition ease of a raw material, the ease of carrying out of removal of the hydrosilyl radical content compound used superfluously, and the (A) component among such compounds, the following are desirable.

[0089]

[Formula 8]



[0090] (n is 2, 3, or 4.) m is the integer of 5-10.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2005/11/17

JP,11-080250.A [DETAILED DESCRIPTION]

16/22 ページ

[0091] In the hardenability constituent of this invention, although a vinyl system polymer (A) and a hydrosilyl radical content compound (B) are mixable at a rate of arbitrariness, it is desirable that the mole ratio of an alkanyl radical and a hydrosilyl radical is in the range of 0.2-5 from the field of hardenability, and it is more desirable that it is 0.4-2.5. If only a hardened material with inadequate hardening and reinforcement small when a mole ratio becomes five or more with stickiness is obtained and it is smaller than 0.2, since a hydrosilyl radical [activity / in a hardened material / after / hardening] remains in large quantities, a crack and a void occur, it will be uniform and a hardened material with reinforcement will not be obtained.

[0092] Although the hardening reaction of a component (A) and a component (B) advances by mixing and heating two components, in order to advance a reaction more quickly, it may add a hydrosilylation catalyst further. It is not limited especially as such a hydrosilylation catalyst, but all the already described things can be used. It is 10-3 to 10-6 preferably [using in the range of 10-1 to ten to 8 mol to one mol of alkanyl radicals of the (A) component], and more preferably [although there is especially no limit as an amount of catalysts]. It is the range of mol. If fewer than ten to 8 mol, hardening will not fully advance. Moreover, since the hydrosilylation catalyst is expensive, as for ten - one or more mols, not using is desirable.

[0093] In the above-mentioned hardenability constituent, two components (A) and (B), and the uniform hardened material that was excellent in deep part hardenability, without being accompanied by phenomena, such as foaming, when mixing and stiffening the above-mentioned hydrosilylation catalyst if needed can be obtained. About especially hardening conditions, it is not limited, but generally, it is 30 degrees C - 150 degrees C preferably, and it is good to harden [0 degree C - 200 degrees C] for 10 seconds to 24 hours. Especially, at a 80 degrees C - 150 degrees C elevated temperature, what is hardened in a short time of 10 seconds - about 1 hour is obtained. The description of a hardened material can be broadly created from a rubber-like thing to a resin-like thing, although it is dependent on the principal chain frame and molecular weight of (A) vinyl system polymer to be used and (B) hydrosilyl radical content compound. If the concrete application of the hardened material obtained from the above-mentioned hardenability constituent is mentioned, they will be a sealing material, adhesives, adhesion material, elastic adhesives, a coating, powder coatings, foam, the potting material for electric electronics, a film, a gasket, various molding materials, an artificial marble, etc.

[0094] In this invention, the hardenability constituent which uses as a principal component the vinyl system polymer which has the above-mentioned cross-linking silyl radical at the principal chain end can also be prepared. In this hardenability constituent, it may use independently, or two or more kinds may be mixed and the vinyl system polymer which has the cross-linking silyl radical which is a principal component at the principal chain end may be used. Although there is especially no limit about the molecular weight, it is desirable that it is in the range of 500-100000, and the range of 3000-50000 is more desirable. The original property of a vinyl system polymer of having a cross-linking silyl radical at the principal chain end as molecular weight is 500 or less is hard to be discovered, and handling becomes it difficult that it is 100000 or more. [0095] It will three-dimension-size by crosslinking reaction, and the vinyl system polymer which has a cross-linking silyl radical at the principal chain end will be hardened, if moisture is contacted. Since a hydrolysis rate changes with temperature, humidity, and the classes of cross-linking silyl radical, it must choose a suitable cross-linking silyl radical according to a service condition. Moreover, it is necessary to sever contact for moisture as much as possible in the case of preservation of the vinyl system polymer which has a cross-linking silyl radical at the principal chain end.

[0096] A curing catalyst may be added in order to promote the hardening reaction of the above-mentioned hardenability constituent. As a catalyst, amine salts, such as metal salt; dibutyl amine-2-ethylhexoate of carboxylic acids, such as an alkyl titanate, organic silicon titanate; tin octylate, and a dibutyl tin JIRAU rate, etc. are mentioned, and other acid catalysts and basic catalysts can also be used. Although there is especially no limit as the amount used, it is desirable to use a cross-linking silyl radical 0.01 to 5% of the weight to the vinyl system polymer which it has at the principal chain end.

[0097] If the vinyl system polymer which has the cross-linking silyl radical which is a principal

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2005/11/17

component at the principal chain end is made to mix and harden the above-mentioned curing catalyst if needed, a uniform hardened material can be obtained. It is not limited especially as hardening conditions, but, generally 0-100 degrees C is 1 hour - about one week at 10-50 degrees C preferably. The description of a hardened material can be broadly created from a rubber-like thing to a resin-like thing, although it is dependent on the principal chain frame and molecular weight of the polymer to be used.

[0098] If the concrete application of the above-mentioned hardened material is mentioned, they will be a sealing material, adhesives, adhesion material, elastic adhesives, a coating, powder coatings, foam, the potting material for electric electrons, a film, a gasket, various molding materials, an artificial marble, etc.

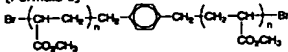
[0099]

[Example] Although an example is hung up over below and this invention is explained to it in more detail, this invention is not limited only to these examples.

[0100] To the proof-pressure reactor of example 130mL, it is a methyl acrylate (7.5 mL), 7.17g, 83.4mmol, alpha, and alpha'-dibromo-para xylene (438mg) 1.67mmol(s) and bromination - the first copper (239mg, 1.67mmol) The sealed tube was carried out, after having taught a 2 and 2'-biaryldiyl (518mg, 3.34mmol), ethyl acetate (8.0mL), and an acetonitrile (1.5mL), blowing nitrogen 10 minutes or more and removing dissolved oxygen. This mixture was heated at 130 degrees C, and was made to react for 1 hour. Mixture was diluted with ethyl acetate (20mL), and dilute hydrochloric acid washed once by brine 3 times. It is Na2 SO4 about an organic layer. It dried, volatile matter was distilled off under reduced pressure, and Pori (methyl acrylate) shown in a bottom type was obtained (yield of 6.01g). By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of a polymer was 5600, and molecular weight distribution were 1.26.

[0101]

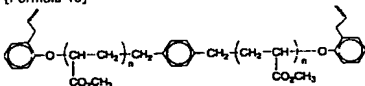
[Formula 9]



[0102] Reflux tubing is attached to the three-lot round bottom flask of 50mL(s), and it is potassium-tert-butoxide (180mg) to a reaction container under nitrogen-gas-atmosphere mind. 1.43mmol(s) and dimethylacetamide (3mL) are taught and it is O-allyl compound phenol (192mg), a mol (mmol(s) / 1.43) - after making it react for 30 minutes at a room temperature, the dimethylacetamide (2mL) solution of Pori (methyl acrylate) (2.0g) obtained by the above was dropped, and it was made to react at a room temperature in addition for 2 hours. The iced water-hydrochloric acid neutralized the reaction solution and ethyl acetate (30mL) extracted. Dilute hydrochloric acid washed the organic layer once by brine twice. It is Na2 SO4 about an organic layer. It dried, volatile matter was distilled off under reduced pressure, it dissolved in little ethyl acetate, and Pori (methyl acrylate) which has an alkenyl radical in the both ends shown in a bottom type was obtained by reprecipitating from a hexane (yield of 1.70g). The product was dissolved in toluene, and a polymer and equivalent silicic acid aluminum (the product made from consonance chemistry: KYO-WORD 700PEL) were added, it agitated at reflux temperature for 1 hour, and the minute impurities in a polymer were removed. The alkenyl radical introduced into per oligomer 1 molecule, and 1H From NMR analysis, they were 1.24 pieces.

[0103]

[Formula 10]



[0104] next, 1, 1 and 3 of multiple-valued hydrogen silicon compound [which dissolves refined

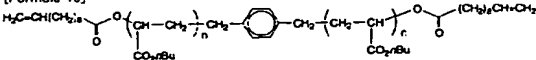
http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2005/11/17

of the volatile matter of filtrate, Pori (acrylic-acid-n-butyl) 4.77g which is shown in a bottom type and which has an alkenyl radical at the end was obtained. The product was dissolved in toluene, and a polymer and equivalent silicic acid aluminum (the product made from consonance chemistry: KYO-WORD 700PEL) were added, it agitated for 2 hours, and the minute impurities in a polymer were removed. The alkenyl radical introduced into per oligomer 1 molecule, and 1H From NMR analysis, they were 1.70 pieces.

[0111]

[Formula 13]



[0112] next, the multiple-valued hydrogen silicon compound used for refined Pori (butyl acrylate) in the example 1 and a platinum catalyst - in addition, it often mixed. The amount from which, as for the amount of the multiple-valued hydrogen silicon compound used, the alkenyl radical of a polymer and the hydrosilyl radical of a hydrogen silicon compound become 1/1.2 by the mole ratio, and the amount of the platinum catalyst used were made into 10 - 4Eq by the mole ratio to the alkenyl radical of a polymer.

[0113] Thus, it was 60 seconds, when the hardening trial was performed on the 130-degree C hot plate for some obtained constituents and the gelation time was measured. Moreover, the remaining constituents were slushed into shuttering, reduced pressure deaeration was carried out, heat hardening was carried out at 100 degrees C for 20 hours, and the sheet-like hardened material which has rubber elasticity was obtained. It was 85%, when the hardened material was immersed in toluene for 24 hours and the gel molar fraction was measured from a weight change [before and after]. 2 (1/3) number type dumbbell specimen was pierced from the sheet-like hardened material, and the hauling trial was performed using the Shimazu autograph (Measuring condition: 23 degrees C, 200 mm/min). Breaking strength was 0.23MPa(s) and elongation after fracture was 128%.

[0114] The manufacture 2 potassium methoxide (16.83g, 0.240 mola) of the carboxylate which has an example of manufacture 2 alkenyl radical was dissolved in the methanol (200mL), and it was slowly dropped at 0 degree C, agitating 4-pentene acid (24.56g, 0.245 mola). The rough product was obtained by distilling off volatile matter under reduced pressure. The white solid-state of the potassium salt of 4-pentene acid which shows a rough product in a bottom type by heating under reduced pressure after washing with ethyl acetate was obtained (29.2g, 88% of yield).

CH2=CH-(CH2)2-CO2-K+ [0115] To the proof-pressure glass reaction container of example 3500mL, it is acrylic-acid-n-butyl (112 mL), 100g, 0.78-mol, alpha, and alpha'-dibromo-para xylene (4.12g) 15.6mmol(s) and bromination - the first copper (2.24g, 15.6mmol) A 2 and 2'-biaryldiyl (4.87g, 31.2mmol), ethyl acetate (90mL), and an acetonitrile (22.4mL) were taught, and the sealed tube was carried out, after blowing nitrogen gas for 10 minutes and removing dissolved oxygen. Mixture was heated at 130 degrees C and made to react for 2.0 hours. Mixture was diluted with ethyl acetate (300mL), and after filtering the generated insoluble solid-state, filtrate was further diluted with ethyl acetate (200mL). Dilute hydrochloric acid washed filtrate once by brine twice. It is Na2 SO4 about an organic layer. It dried, volatile matter was distilled off under reduced pressure, and 85.9g (acrylic-acid-n-butyl) of Pori which has a halogen in both ends was obtained (86% of polymerization yield). By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of a polymer was 5700, and molecular weight distribution were 1.37.

[0116] Next, the potassium salt (7.74g, 56.0mmol) of 4-pentene acid compounded in Pori (acrylic-acid-n-butyl) (83.9g) which has a halogen at the end obtained as mentioned above, and the example 2 of manufacture, and dimethylacetamide (80mL) were taught to the three-lot round bottom flask of 50mL(s) which attached reflux tubing, and it was made to react to it at 70 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 6 hours. Mixture was diluted with ethyl

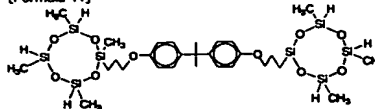
http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2005/11/17

Pori (methyl acrylate) in ethyl acetate (2mL), and is shown in a bottom type], and zerovalent platinum, 3-tetramethyl-1, and 3-divinyl disiloxane complex (8.3x10-3 mol/L xylene solution) - the above-mentioned Pori (methyl acrylate) solution - in addition, it often mixed. The amount from which, as for the amount of the multiple-valued hydrogen silicon compound used, the alkenyl radical of a polymer and the hydrosilyl radical of a hydrogen silicon compound become 1/1.2 by the mole ratio, and the amount of the platinum catalyst used were made into 10 - 3Eq by the mole ratio to the alkenyl radical of a polymer.

[0105]

[Formula 11]



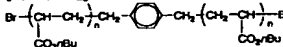
[0106] Thus, it was 4 minutes, when the hardening trial was performed on the 130-degree C hot plate for some obtained constituents and the gelation time was measured. Moreover, the remaining constituents were slushed into shuttering, reduced pressure distilling off of the volatile matter was carried out, heat hardening was carried out at 100 degrees C for 14 hours, and the rubber-like hardened material was obtained. It was 45%, when the hardened material was immersed in the acetone for 24 hours and the gel molar fraction was measured from a weight change [before and after].

[0107] It was slowly dropped at 0 degree C, agitating undecylenic acid (18.8g, 0.102 mola) in 1/2-N ethanol solution (200mL) of the manufacture 1 potassium hydroxide of the carboxylate which has an example of manufacture 1 alkenyl radical. The rough product was obtained by distilling off volatile matter under reduced pressure. The white solid-state of the potassium salt of the undecylenic acid which shows a rough product in a bottom type by heating under reduced pressure after washing with an acetone was obtained (8.88g, 88% of yield).

CH2=CH-(CH2)8-CO2-K+ [0108] To the proof-pressure glass reaction container of example 230mL, it is acrylic-acid-n-butyl (7.5 mL), 6.72g, 51.3mmol, alpha, and alpha'-dibromo-para xylene (270mg) 1.03mmol(s) and bromination - the first copper (150mg, 1.03mmol) A 2 and 2'-biaryldiyl (322mg, 2.08mmol), ethyl acetate (8mL), and an acetonitrile (1.5mL) were taught, and the sealed tube was carried out, after blowing nitrogen gas for 10 minutes and removing dissolved oxygen. Mixture was heated at 130 degrees C and made to react for 1.5 hours. Mixture was diluted with ethyl acetate (20mL), and after filtering the generated insoluble solid-state, dilute hydrochloric acid washed filtrate once by brine twice. It is Na2 SO4 about an organic layer. It dried, volatile matter was distilled off under reduced pressure, and 5.0g (acrylic-acid-n-butyl) of Pori which has a halogen in the both ends shown in a bottom type was obtained (75% of polymerization yield). By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of a polymer was 5600, and molecular weight distribution were 1.32.

[0109]

[Formula 12]



[0110] Next, the potassium salt (476mg, 2.14mmol) of Pori (acrylic-acid-n-butyl) (5.00g) which has a halogen at the end obtained as mentioned above, and the undecylenic acid compounded in the example 1 of manufacture, and dimethylacetamide (10mL) were taught, and it was made to react at 70 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 6 hours. After carrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter of mixture, ethyl acetate was added and insoluble matter was carried out the ** exception. By carrying out reduced pressure distilling off

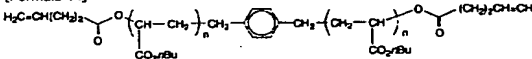
http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2005/11/17

acetate (200mL), and it washed once by brine 3 times with water. It is Na2 SO4 about an organic layer. It dried and the polymer was isolated by distilling off volatile matter under reduced pressure. A polymer and equivalent silicic acid aluminum (the product made from consonance chemistry: KYO-WORD 700PEL) were added, it agitated at 100 degrees C for 2 hours, and Pori (butyl acrylate), which has an alkenyl radical at the end shown in a bottom type was obtained by removing the minute impurities in a polymer. The alkenyl radical introduced into per oligomer 1 molecule, and 1H From NMR analysis, they were 1.73 pieces.

[0117]

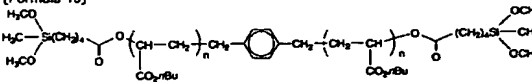
[Formula 14]



[0118] Pori (acrylic-acid-n-butyl) (60.0g) which has an alkenyl radical at the end obtained in the example 3 by the proof-pressure glass reaction container of example 4200mL, dimethoxymethyl hydrosilane (8.4mL, 88.1mmol), alkfluoric acid dimethyl (2.5mL, 22.9mmol), and a platinum catalyst were taught. However, the amount of the platinum catalyst used was made into 10 - 4Eq by the mole ratio to the alkenyl radical of a polymer. The reaction mixture was heated at 100 degrees C for 3 hours. By carrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter of mixture, Pori (acrylic-acid-n-butyl) which is shown in a bottom type and which has a silyl radical at the end was obtained. The silyl radical introduced into per oligomer 1 molecule, and 1H From NMR analysis, they were 1.59 pieces.

[0119]

[Formula 15]



[0120] Next, a dibutyl SUZUJI methoxide and water could be added to Pori (butyl acrylate) which has a silyl radical at the end, and it mixed. The amount of a tin catalyst and the water used was made into 1 weight section to the polymer, respectively. Thus, the obtained constituent was slushed into shuttering, reduced pressure deaeration was carried out, heat hardening was carried out at 50 degrees C for 20 hours, and the sheet-like hardened material which has rubber elasticity was obtained. It was 93%, when the hardened material was immersed in toluene for 24 hours and the gel molar fraction was measured from a weight change [before and after]. 2 (1/3) number type dumbbell specimen was pierced from the sheet-like hardened material, and the hauling trial was performed using the Shimazu autograph (Measuring condition: 23 degrees C, 200 mm/min). Breaking strength was 0.26MPa(s) and elongation after fracture was 75%.

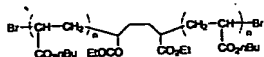
[0121] The three-lot round bottom flask of 100mL(s) which attached example 5 reflux tubing - bromination - the first copper (0.825g, 15.6mmol), an acetonitrile (5.0mL), and pentamethyl diethylenetriamine (0.91mL) were taught, and nitrogen gas permutated. Acrylic-acid-n-butyl (50mL, 44.7g, 0.39 mola) and diethyl -2, and 5-dibromo horse mackerel pest (1.57g, 4.38mmol) were added, and heating churning was carried out at 70 degrees C for 7 hours. Mixture was diluted with ethyl acetate and processed with the activated alumina. Volatile matter was distilled off under reduced pressure and 35.0g (acrylic-acid-n-butyl) of Pori which has a halogen in the both ends shown in a bottom type was obtained (87% of polymerization yield). By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of a polymer was 10700, and molecular weight distribution were 1.15.

[0122]

[Formula 16]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

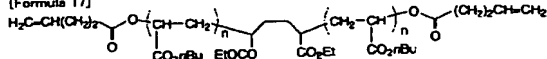
2005/11/17



[0123] Next, the potassium salt (2.23g, 16.1mmol) of 4-pentene acid compounded in Pori (acrylic-acid-n-butyl) (35.0g) which has a halogen at the end obtained as mentioned above, and the example 2 of manufacture, and dimethylacetamide (35mL) were taught to the three-lot round bottom flask of 200mL(a) which attached reflux tubing, and it was made to react to it at 70 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 4 hours. Mixture was diluted with ethyl acetate and it was washed by the hydrochloric acid and brine 2%. It is Na2 SO4 about an organic layer. It dried and the polymer was isolated by distilling off volatile matter under reduced pressure. A polymer and equivalent silicic acid aluminum (the product made from consonance chemistry: KYO-WORD 700PEL) were added, it agitated at 100 degrees C for 4 hours, and Pori (butyl acrylate) which has an alkyl radical at the end shown in a bottom type was obtained. The alkyl radical introduced into per oligomer 1 molecule, and 1H From NMR analysis, they were 1.82 pieces.

[0124]

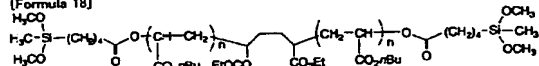
[Formula 17]



[0125] Pori (acrylic-acid-n-butyl) (15.0g) which has an alkyl radical at the end obtained in the example 5 by the proof-pressure glass reaction container of example 6200mL, dimethoxymethyl hydrosilane (1.8mL, 14.5mmol), alkylformic acid dimethyl (0.26mL, 2.42mmol), and a platinum catalyst were taught. However, the amount of the platinum catalyst used was made into 2x10 - 4Eq by the mole ratio to the alkyl radical of a polymer. The reaction mixture was heated at 100 degrees C for 4 hours. By carrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter of mixture, Pori (acrylic-acid-n-butyl) which is shown in a bottom type and which has a silyl radical at the end was obtained. The silyl radical introduced into per oligomer 1 molecule, and 1H From NMR analysis, they were 1.46 pieces.

[0126]

[Formula 18]



[0127] Next, a dibutyl SUZUJI methoxide and water could be added to Pori (butyl acrylate) which has a silyl radical at the end, and it mixed. The amount of a tin catalyst and the water used was made into 1 weight section to the polymer, respectively. Thus, the obtained constituent was skushed into shuttering, reduced pressure deaeration was carried out, heat hardening was carried out at 50 degrees C for 20 hours, and the sheet-like hardened material which has rubber elasticity was obtained. It was 98%, when the hardened material was immersed in toluene for 24 hours and the gel molar fraction was measured from a weight change [before and after], 2 (1/3) number type dumbbell specimen was pierced from the sheet-like hardened material, and it examined by pulling using the Shimadzu autograph (Measuring condition: 23 degrees C, 200 mm/min). Breaking strength was 0.35MPa(s) and elongation after fracture was 77%.

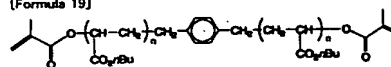
[0128] Potassium-tert-butoxide (5.61g, 50mmol) was taught to the manufacture 3200mL round bottom flask of the carboxylate which has an example of manufacture 3 alkyl radical, and the methanol (50mL) was slowly dropped at 0 degree C. The white crystal deposited by dropping a methacrylic acid (4.4mL, 52.0mmol) at this solution slowly at 0 degree C, agitating. The potassium salt of the methacrylic acid shown in a bottom type was obtained by carrying out the

temperature up of the reaction solution to a room temperature, carrying out the depositing white crystal a ** exception, and carrying out reduced pressure drying at a room temperature (3.31g, 53% of yield).

CH2 =C(CH3)-CO2-K+ [0129] The potassium salt (14.9mg, 0.12mmol) of Pori (acrylic-acid-n-butyl) (259mg) which has a halogen at the end obtained in the example 7 example 3, and the methacrylic acid compounded in the example 3 of manufacture, and dimethylacetamide (2.5mL) were taught, and it was made to react at a room temperature for 61 hours. 17.3mg of potassium salt of a methacrylic acid was added, and it was made to react by this ** for further 22 hours. Mixture was diluted with ethyl acetate and washed with water. By carrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter of an organic layer, Pori (acrylic-acid-n-butyl) which is shown in a bottom type and which has an alkyl radical at the end was obtained. The alkyl radical introduced into per oligomer 1 molecule, and 1H From NMR analysis, they were 1.66 pieces.

[0130]

[Formula 19]



[0131]

[Effect of the invention] According to this invention, manufacturing until now can obtain the vinyl system polymer which has an alkyl radical by the high ratio at the difficult principal chain end simple. Moreover, the vinyl system polymer which has a cross-linking silyl radical at the principal chain end can be easily obtained from this vinyl system polymer. Since these cross-linking functional groups are certainly introduced into the principal chain end, the vinyl system polymer of this invention can obtain the hardened material which was excellent in the hardening property.

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: Small prints

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.